

## Tesis de Posgrado

# Determinación polarográfica del contenido en cobre de aguas

Burgo de Forero, Irma

1949

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:**

Burgo de Forero, Irma. (1949). Determinación polarográfica del contenido en cobre de aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0600\\_BurgodeForero.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0600_BurgodeForero.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Burgo de Forero, Irma. "Determinación polarográfica del contenido en cobre de aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0600\\_BurgodeForero.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0600_BurgodeForero.pdf)



1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

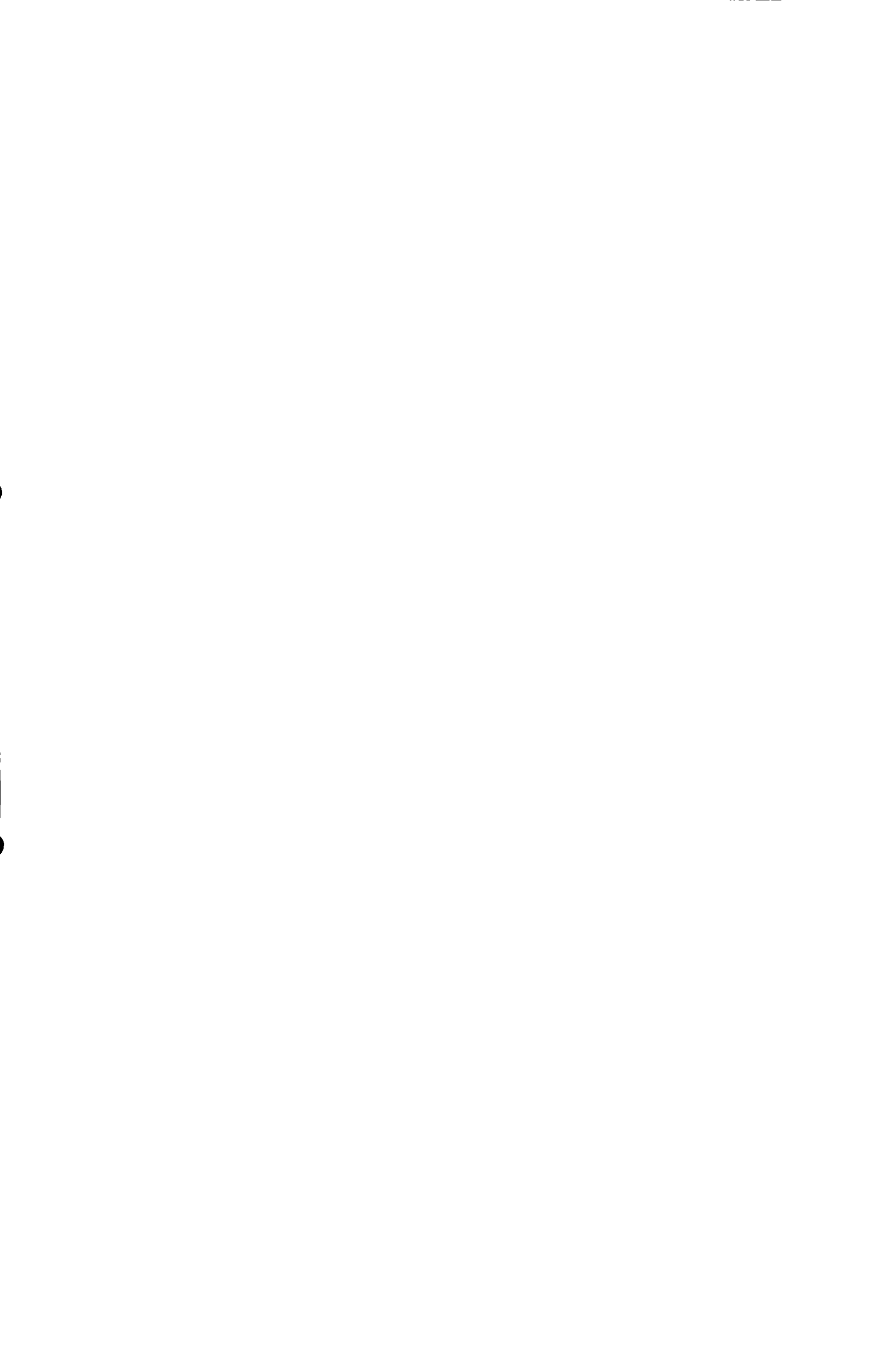
1831

1831

1831

1831

1831



## IMPORTANCIA HIGIENICA DEL COBRE EN AGUAS

El cobre, al igual que la plata y el cinc, se diferencia fundamentalmente de otros metales pesados en que no tiene mayormente efecto perjudicial sobre los tejidos y no produce alteraciones funcionales fatales; más aún, si una función es alterada vuelve a la normalidad una vez que se suspende la administración de dosis elevadas de cobre.

Frank E. Hale (1) publicó una reseña de toda la bibliografía acerca del cobre en relación con la salud. Algunos de los conceptos que figuran en esta primera parte de nuestro trabajo son sacados exclusivamente de dicha reseña.

Dividiremos el estudio de la relación del cobre con la salud en la siguiente forma:

1.-Toxicidad del cobre.—No se conoce ningún envenenamiento crónico por el cobre (2), tanto para el caso que tenga acceso al cuerpo por vía digestiva, como para el caso que penetre al organismo por vía respiratoria.

A) Comprobación de que no es tóxico por vía respiratoria: en la mencionada publicación (1) se citan los siguientes ejemplos que corroboran lo afirmado: Gaudier (3) comprobó que los obreros de fábricas de colorantes que trabajan prácticamente "teñidos" de cobre: manos, cara y aun el cabello, no estaban físicamente afectados. Otro ejemplo, sería el caso de terneros de cobre que prácticamente respiran una atmósfera cargada de polvo de cobre y gozan de perfecta salud. Por lo tanto, no hay toxicidad por vía respiratoria.

B) Comprobación de que prácticamente no hay toxicidad por vía digestiva: es interesante citar el caso de Galipe (4) que durante catorce meses, él y su familia consumieron alimentos cocinados y enfríos en recipientes de cobre. A pesar de que las cantidades de cobre que por este proceso pasaban a los alimentos eran perfectamente dosables, ninguno de los que tomaron parte en este experimento mostró perturbación física alguna.

Robert (5) demostró experimentalmente que un hombre de 70 kilos de peso puede ingerir un grano de cobre diario con perfecta seguridad para su salud.

Hay gran disparidad de opiniones acerca de la cantidad mínima de cobre que puede ingerirse con seguridad. En un caso se puede ingerir

a 20 mg de cobre como la cantidad máxima que se puede absorber diariamente sin peligro alguno. Se han hecho experiencias con distintos animales: perros, ovejas, etc., llegándose a la conclusión que éstos pueden ingerir cantidades grandes durante un intervalo de tiempo amplio, sin alteraciones apreciables (6), (7) y (8).

Es interesante mencionar la afirmación de Moore y Kellerman (9) "en general la vida animal es menos susceptible de perjudicarse por el cobre que la vida vegetal". Sólo por la ingestión de cantidades elevadas, se notaría la acción irritante sobre las mucosas del estómago e intestino, y como síntomas externos, náuseas, vómitos, cólicos, diarreas y otros síntomas de gastroenteritis.

2.-Acción benéfica del cobre.-El cobre, según se lo consideró en los últimos años tiene importancia como complemento del hierro para la regeneración hemoglobínica (10).

Se conoce exactamente que fisiológicamente trazas de cobre son necesarias (11). En la publicación de Sidney-Hegus (10) se llegaba a predecir que con el tiempo los funcionarios de salud pública considerarían necesaria la presencia de cobre en aguas públicas, como ocurre en el caso del iodo.

Un gran número de bioquímicos y fisiólogos sostienen que el viejo método de cocinar en vasijas de cobre e hierro, fué de importancia fisiológica. La necesidad del cobre como complemento del hierro ha sido experimentalmente demostrada en muchos laboratorios. Se han hecho experiencias: a) con animales; Schneider señala que el cobre y el hierro curaban la anemia en lechones mamones, los cuales a pesar de ingerir en su dieta hierro, continuaban anémicos hasta que algo de cobre fué agregado (12); b) con estudiantes: se concluyó categóricamente que el cobre toma parte en la transacción del hierro en hemoglobina (13) y (14)

De todo esto surge que se debe ingerir una cantidad mínima de cobre diariamente. "El requerimiento diario de cobre es de alrededor de 2 mg para los niños y de 3 mg para los adultos, siendo todas las formas en que se presenta el cobre de igual valor (15).

C. S. Cole, en la Universidad de Wisconsin calculó que un hombre

trabajando activamente puede ingerir 4,81 mg de cobre por día sin ningún efecto. Williams Indolis (16) afirma que ciertas plantas no pueden completar su ciclo de desarrollo sin que estén presentes cantidades pequeñas de boro, cobre, cinc y manganeso. Estos elementos tienen un marcado efecto en distintas etapas del crecimiento de las plantas. El cobre, que es el que nos interesa, es importante para algunos sistemas de oxidasa.

B) Una segunda acción benéfica del cobre es su acción notablemente esterilizante.

Moore y Kellerman (17) aseguran que "el tratamiento con sulfato de cobre es un medio efectivo y práctico de esterilización del agua contaminada con bacterias patógenas, y como método de emergencia es aplicable en condiciones domésticas y municipales." Se ha comprobado particularmente útil en el caso de grandes provisiones de agua contaminada con el bacilo del tífus. Estos autores dan datos acerca de la concentración del cobre y del tiempo de contacto necesarios para esterilizar completamente un agua contaminada. Hace, cita el ejemplo dado por el Dr. Park monedas de níquel y cobre laminadas con bacterias patógenas se esterilizaban en pocas horas.

C) La tercera acción del cobre que es la que más nos interesa, es su poter alguicida. En nuestra ciudad se agrega sulfato de cobre al agua (especialmente en verano), con el objeto de destruir las algas y evitar así suministro de aguas con mal gusto debido a las sustancias que segregan aquellas.

El problema en el uso del sulfato de cobre estriba en qué cantidad se puede agregar al agua como alguicida, sin que se exceda el límite de seguridad. Para establecer dicho límite, tenemos que hacer notar que no se tiene en cuenta la toxicidad del mismo, porque ya vimos que no aparece en perturbaciones aún con ingestión de cantidades grandes sino que se considera que la cantidad de cobre presente en agua está limitada solamente por el gusto metálico (sabor astringente) que este comunica al agua potable cuando excede de cierto valor.

Años atrás las autoridades del U.S. Public Health Service consideraban que 0,2 p.p.m. era el límite por encima del cual un agua debía



ser rechazada. Pero, como es lógico, este límite era más bajo de lo necesario y entonces se consideró que cinco veces esa cantidad sería lo aceptable (1 p.p.m.). En la última edición del año 1946 de los Public Health Service Water Drinking Standards se establece lo siguiente: la concentración de cobre en agua de bebida no debe exceder de 3 mg por litro, siendo conveniente no sobrepasar este valor mientras existan otras fuentes de provisión más adecuadas, según juicio del especialista autorizado.

Los otros agregaremos que es sumamente improbable el caso de una provisión de agua que tenga naturalmente 3 p.p.m. de cobre; el peligro de sobrepasar este límite estará, por un lado, en el agregado de sulfato de cobre como algicida, y por el otro, en el cobre solubilizado por el agua que circula por cañerías de cobre o bronce, que, como veremos más adelante, también es un problema bastante frecuente.

La Dirección de Laboratorios de Obras Sanitarias daba anteriormente como límite para el cobre 0,3 p.p.m., por encima del cual un agua debía ser rechazada. Actualmente el límite que rige para las aguas provistas por esa institución ha sido aumentado a 1 p.p.m. Se ha establecido este límite considerando que una cantidad mayor que 1 p.p.m. comunica al agua sabor excesivamente metálico.

Hay que hacer notar que si en una localidad X cualquiera existiera como única fuente de agua una que tuviera más de 1 p.p.m. de cobre se podría aceptar dicha agua para el consumo, sin ningún temor porque ya conocemos la ausencia de toxicidad aún para cantidades grandes de ese metal. Volvemos a aclarar que generalmente las dos causas que motivan la presencia de cobre en aguas son el agregado de este elemento como algicida, y el que pasa desde las cañerías al agua que circula por ellas.

Analizaremos someramente este último caso, aunque no es de fundamental importancia en nuestro país, puesto que las cañerías son principalmente de plomo, pero considerando que en muchas construcciones existen cañerías de cobre y bronce, especialmente por las que circula agua caliente, consideraremos la corrosión ejercida por el agua sobre esas cañerías. En general la corrosión ejercida por el agua sobre un caño de cobre o bronce será tanto mayor cuanto mayor sea la cantidad de

de anhídrido carbónico libre y de oxígeno presentes en el agua, y de cuanto más alta sea la temperatura. Estas afirmaciones han sido comprobadas por numerosos trabajos entre los que mencionaremos sólo algunos. Tronstad y Verino (18) señalan que cuando un agua circula por cañerías de cobre o bronce, la cantidad de cobre que este agua solubiliza aumenta hasta que la mayor parte del oxígeno es consumido, y después decrece hasta cerca de un límite, llegándose a un equilibrio en tres a cinco horas. También señalan estos autores que a pH 7,5 la cantidad de cobre que se solubiliza es mínima, y además que la corrosión aumenta con la temperatura.

Wilkinson y Wilson (19) indican que con aguas blandas procedentes de tanques de cobre sometidos a calor, es aconsejable no utilizarlas para propósitos culinarios, hasta que no hayan circulado a través del sistema durante varios meses. Después de transcurrido ese tiempo, no hay cobre apreciable en esas aguas, de manera que estos autores no creen indispensable esterilizar el recipiente y los caños de circulación, siempre que no se expongan al aire grandes superficies de agua caliente.

Quattaroli (20) afirma que la acción combinada del aire y del agua sobre el cobre produce óxido cuproso sobre el mismo, y éste por acción del anhídrido carbónico del aire se transforma en carbonato cuproso que es fácilmente soluble en agua.

Frank L. Dale (1) hace un estudio completo sobre la corrosión ejercida por el agua sobre distintos tipos de cañerías: de cobre, de bronce, etc., y de distintos tipos de aguas (blandas sin anhídrido carbónico libre, blandas con anhídrido carbónico libre y duras) sobre una misma cañería.

En conclusión como hay necesidad de no sobrepasar un cierto límite de seguridad para el cobre (límite dado por el gusto), será útil tener para control de laboratorio un método rápido y sencillo de determinación de dicho metal en aguas. A pesar que elegimos el método polarográfico, ya ya veremos que además de su sencillez y rapidez tiene la ventaja de poder determinar simultáneamente cobre y cinc (importante esto cuando se trate de aguas que toman estos metales de las cañerías).

ries por las que circulan) daremos una reseña de los métodos existentes para determinar cobre en agua. Thomas Stéves (21) previendo que por la acción disolvente del agua sobre las cañerías pueden aparecer en la misma metales como el plomo, hierro, cinc y cobre, da una reseña de los métodos de determinación de esos metales en agua. Varios solamente los correspondientes al cobre.

Método del amoníaco: aprovecha este método el color azul de las sales amoniacales de cobre, color persistente aún a grandes diluciones. Prácticamente no es usado.

Método del ferrocianuro de potasio: hasta la introducción de los reactivos orgánicos este método era el standard para la determinación de cobre en aguas. El ferrocianuro de potasio en soluciones neutras ó ácidas produce una coloración marrón rojiza con pequesísimas cantidades de cobre.

Interfiere el hierro, que debe ser eliminado, precipitándolo con hidróxido amónico, por ejemplo. El plomo también interfiere, lo mismo que el cinc, si están en cantidades apreciables. La sensibilidad de la reacción se aumenta con el agregado de sales como nitrato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de potasio.

Z. Leivov (22) determina pequeñas cantidades de plomo y cobre en agua yusa para determinar el cobre, ferrocianuro de potasio.

Método del antimonato de sodio: los antimonatos alcalinos reaccionan con las sales cúpricas dando una coloración amarilla debido al antionato cuproso que se forma por descomposición del antionato cúprico obtenido como primera etapa de la reacción. Esta reacción es similar a la reacción con el dietilditio-carbonato de sodio, pero es menos satisfactoria.

Método de la ditioneida (ácido rubicónico): cuando una solución alcalina de dietil oxanida es añadida a una solución conteniendo cobre se forma una coloración marrón verdosa. Este método lo hemos encontrado citado, pero en pocos trabajos.

Harold (23) utiliza este método para determinar cobre en aguas.

Método del dietilditio-carbonato sódico: el dietilditio-carbonato sódico (obtenido por reacción del sulfuro de carbono y la dietilamina en

medio alcalino) de coloración con las sales cúpricas por formación de la sal cúprica del ácido dietilnitrocarbámico.

Con este reactivo se obtiene una sensibilidad mucho mayor que con el ferrocianuro de potasio y el estilantato de sodio. Se puede determinar uno en cien millones. El hierro, plomo y cinc interfieren. En los "Standards Methods for the examination of waters and sewage" se da este método como método adoptado para determinar cobre en aguas.

Este procedimiento es también el que figura en "Métodos para análisis de aguas y cloacales" de Obras Sanitarias de la Nación. En la nueva edición de 1946, de los Standards figura la modificación en el caso en que haya hierro.

Técnica seguida en el caso que no hay hierro: 50 ml de muestra se agregan 2 ml de hidróxido amoníaco 1:5 y 1 ml de carbonato. La coloración se compara con standards preparados en tubos Nessler, o se emplea el fotómetro fotoeléctrico. 40 m $\mu$  de longitud de onda es la indicada para la comparación fotométrica. Si hay turbidez (plomo y cinc) se extrae el color con sucesivas porciones de tetracloruro de carbono. En ese caso los standards deben ser extraídos de la misma muestra.

Técnica seguida en el caso de que haya hierro: a 25 ml de muestra colocados en un tubo Nessler se agregan, agitando después de cada agregado, 1 ml de ácido sulfúrico 1:6, 1 ml de p-hidroxifenilglicina en solución, 2 ml de solución de biperidina, 5 ml de solución de acetato de sodio y 2 ml del reactivo carbonato.

El color se extrae con 10 ml de acetato de isoamilo y se compara con standards preparados simultáneamente.

Otra modificación que hemos encontrado para el caso en que haya hierro es la siguiente (24). A la solución que va a ser analizada se le agrega 2 gr de ácido nítrico y amoníaco hasta que el pH sea mayor que 9, y después se añade el reactivo. El producto obtenido se extrae con tetracloruro de carbono y se compara el color con standards simultáneamente preparados.

Como vemos, aunque este método figura en muchos trabajos, tiene el inconveniente de las interferencias, y en el caso que se solucio

ne el problema de las mismas, el procedimiento seguido es sumamente sencillo.

Reinaldo Sp tner (25) determina por este método cobre en aguas y afirma que la menor cantidad detectada es de 0,01 p.p.m., siendo el error alrededor de 5%.

Otro autor que utiliza este método es L. Gobuleva (26). El procedimiento que él es una modificación del ya mencionado, y encara también las interferencias debidas al plomo, cinc e hierro. En casos de aguas coloreadas por materia orgánica, utiliza el persulfato de amonio que disminuye el color notablemente, sin afectar la exactitud. Indica este autor que el método que usaba el sulfato de aluminio, con alcalinización para aclarar el agua producía pérdidas por adsorción de cobre, si no se ajustaba debidamente el pH. Soluciona el problema de las interferencias mediante el agregado de sal de Rochelle y almidón cuando las cantidades de cinc y plomo no son muy grandes. Si estas exceden de 100 mg por litro para el cinc y 1 mg por litro para el plomo, dá técnicas especiales.

Galtsoff S. Paul (27) usa el método del dietilditioocarbamato para determinar cobre en agua de mar, siendo la menor cantidad que dosa 0,001 mg/l. Hemos hecho determinaciones colorimétricas de cobre en agua utilizando este método en los casos en que creíamos necesario una corroboración por otro método del dato obtenido.

Método de la ditizona: el cobre reacciona con la ditizona (difenilditioocarbamato:  $S = C \begin{matrix} \diagup \text{NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ) en solución ácida mineral 0,1 N para formar el complejo cónico rojo violáceo (28). El ión férrico oxida la ditizona en cierta extensión, y no debe estar presente en cantidades apreciables. El plomo, cinc y cadmio, los cuales no reaccionan apreciablemente con la ditizona en medio ácido 0,1 N, no tienen ningún efecto, siempre que no estén presentes en grandes cantidades.

En las determinaciones del cobre con la ditizona se pueden utilizar dos métodos: el que emplea el solo color del ditizonato en solución cloroformica de tetracloruro de carbono, y el que usa el color rosado del ditizonato y del exceso de ditizona. En el del color unitario la solución acuosa después de ajustar propiamente el pH se agita

con sucesivas porciones de tetracloruro de carbono o de cloroformo. Los extractos combinados se agitan con una solución muy diluida de una base como hidróxido amónico para eliminar el exceso de ditizona. Esta etapa tiene una fuente de error; si la alcalinidad de la solución de lavado es demasiado alta algo del ditizonato de cobre puede descomponerse y si la alcalinidad no es suficientemente alta, algo de ditizona libre queda en el disolvente orgánico.

Otra causa de error es que el lavado con solución alcalina puede transformar algo de la forma catiónica del ditizonato en la forma aniónica de distinto color (marrón).

En el llamado método mezcla de colores, el exceso de ditizona se deja en la solución del ditizonato en disolvente orgánico y se compara esta mezcla de colores. Las soluciones de ditizona en disolventes orgánicos, si son diluidas, son verdes.

Nosotros hemos encontrado varios métodos en la literatura que determinan cobre en agua usando la ditizona.

Abrahamzik (29) usa la ditizona para la determinación de pequeñas cantidades de metales pesados en agua. Este autor evita las evaporaciones tediosas filtrando el agua en el mismo lugar en que se extrae a través de un tubo de permutita, y separando después en el laboratorio los metales pesados de la permutita, por lavado con solución de cloruro de sodio. A estas soluciones diluidas de los metales pesados se las trata con solución de ditizona en cloroformo y se procede a la determinación de los mismos. Determina; cobre, plata, oro, cinc y plomo.

R. Stroheker, H. Riffart y Leberstock (30) determinan fotométricamente plomo, cobre y cinc en aguas usando la ditizona como reactivo.

C. P. Van Dijk (31) utiliza también la ditizona para determinar el cobre y plomo en agua de bebida. Este autor hace volumetría con la ditizona.

Kuzuo Hiroda (32) hace un estudio del contenido en cobre, plomo y cinc de aguas provenientes de fuentes termales del Japón, haciendo las determinaciones volumétricamente con soluciones de ditizona en tetracloruro de carbono.

Tenemos que aclarar que muchos de los métodos encontrados utili-

zan a la reacción de la ditizona con el cobre como método de concentración previo de las soluciones utilizadas, aplicándose a continuación otro método. Podemos encontrar esta técnica en los siguientes trabajos (33), (34) y (35) que describiremos cuando revisemos los métodos polarográficos.

En todos estos trabajos la extracción con ditizona que es una suerte de concentración, aumenta la sensibilidad de estos métodos extraordinariamente. Nosotros creemos que en análisis donde sea imprescindible determinar cantidades muy pequeñas de cobre, el método de concentración con ditizona previo a la polarografía, por ejemplo, es de extraordinario valor.

Otro de los métodos que figura en la reseña bibliográfica dada por Stenes, es el:

Método de la p-dinitilaminodifenilidina rodanina: este reactivo reacciona con los iones cuprosos y cúpricos para formar sales coloradas. La reacción es mucho más sensible en el caso de los iones cuprosos debido a la mayor intensidad del color. Por eso siempre que se usa este método se recomienda reducir antes el cobre al estado cuproso por medio del sulfato de hidrazina y amoníaco. Esta es una reacción sumamente sensible. (36)

Método de Clarke y Jones: Cuando se agregan ciertos oxidantes a soluciones de sales cúpricas muy diluidas conteniendo dimetilglioxima se obtiene un fuerte color violeta rojizo parecido al del permanganato de potasio. Posiblemente, la dimetilglioxima dé con los oxidantes un compuesto que es el que da con los iones cúpricos el mencionado color.

Clarke y Jones emplean como oxidante el persulfato de amonio y para conseguir una ligera alcalinidad usan piridina. Los cloruros deben estar ausentes cuando se usa el persulfato de amonio como oxidante. Este método ha sido modificado por Kolthoff (36). La sensibilidad es de uno en diez millones.

Método del sulfocianuro: Cuando a una solución acuosa de sales cúpricas se le agrega piridina y sulfocianuro alcalino, se forma un compuesto insoluble de la siguiente fórmula  $\{Cu(C_5H_5N)_2\}(SCN)_2$ . Este compuesto es soluble en cloroformo, obteniéndose una solución verde ma

apropiada para determinaciones colorimétricas (38).

El bromobenceno es a veces un disolvente mejor (39).

Nosotros hemos encontrado este método en varios trabajos en que figura la determinación de cobre en agua.

R.G.Zenary (40) determina cobre en aguas y en residuales afirmando antes de pasar a la determinación química propiamente dicha que 0,5 mg por litro de sulfato de cobre con cinco moléculas de agua, inhibe el crecimiento de las algas, mientras los peces no son afectados para nada por esta concentración. El método que aplica es el del complejo cobre-sulfocianuro-piridina, usando como disolvente orgánico al cloroformo. Determina hasta 0,02 mg por litro de cobre sin concentrar; si la cantidad de cobre presente es suviera por debajo de la sensibilidad del método el autor aconseja concentrar.

No hay interferencia para la mayoría de las sustancias presentes en el agua, aún el plomo, manganeso y mercurio. Los cianuros no afectan mucho y pueden ser eliminados hirviendo con clorhídrico. El níquel da color violeta, pero estando presente en cantidades mayores de 50 mg por litro. El cobalto debe también estar ausente. El hierro representa el mayor inconveniente: da con el sulfocianuro el conocido compuesto rojo que cambia a amarillo con la piridina y luego lentamente se separa como hidróxido férrico, de manera que la interferencia de este metal se debe más bien a la formación del precipitado. Sin embargo, se pueden tolerar hasta 2 mg de hierro por litro, sin que se noten interferencias. Si hay algas presentes, la clorófila de las mismas da color verde con el cloroformo, y deben ser separadas por filtración ó incinerando y redisolviendo.

H.L.Riehl (41) también utiliza el método del sulfocianuro para determinar cobre en aguas.

I. Golse (42) determina cobre en agua mediante este método haciendo antes una separación previa del cobre mediante una doble precipitación de mercurio y cobre como sulfuros. Los resultados obtenidos son los siguientes: cobre en aguas surgentes de regiones donde se cultiva la vid 0,006 mg por litro. Hay que aclarar que en estas zonas se habían realizado pulverizaciones con sustancias anticriptogámicas a base de cobre



(caldo bordalés). Cobre en aguas surgentes de regiones en donde no se habían hecho pulverizaciones 0,002 mg/l.

Como vemos los métodos colorimétricos para determinar cobre en aguas tienen gran sensibilidad la mayoría de ellos, pero presentan el inconveniente de la no especificidad. Es cierto que hay modificaciones adecuadas para salvar las diferentes interferencias, pero generalmente estas modificaciones son extracciones complicadas, las que deben realizarse con el mayor cuidado, y lleven generalmente mucho tiempo.

nos quedaría por revisar los métodos polarográficos para determinar cobre en aguas que ya hemos citado, como ejemplos de métodos en que se hace una concentración previa del catión con ditizona. Corresponden a las citas (33), (34) y (35)

A.A. Resnikov (33) determina polarográficamente pequeñas cantidades de cobre, bismuto, plomo y cinc en aguas de bebida, extrayendo previamente con solución de ditizona en tetracloruro de carbono, cuando estos metales estén presentes en muy pequeñas cantidades. En este trabajo se indica que el cobre puede ser determinado polarográficamente en soluciones ácidas y básicas, pero no en presencia de álcalis cáusticos, y se señala también que la concentración de dicho catión no debe ser menor que  $10^{-6}$  g. En el "Abstracts" correspondiente (no conseguimos la revista original) no se indica la solución base indicada.

Kuroda Kazuo (34) determina el contenido en cobre de aguas provenientes de fuentes termales del Japón. Extrae con solución de ditizona en tetracloruro de carbono, y previo al agregado de ácido nítrico y nitrato de sodio, lleva a sequedad los extractos. El residuo obtenido lo disuelve en 10 cc de una solución de nitrato de sodio en agua (electrolito soporte) a la que se agrega gelatina (supresor de máximo). (170 g de nitrato de sodio + 200 cc de gelatina al 2% + 800 cc de agua destilada) y esta solución es examinada polarográficamente. Sólo contamos con el "Abstracte" para estudiar este trabajo.

M. Heller, G. Kuhlner y F. Machek (35) determinan cobre, bismuto, plomo, cinc y níquel en aguas minerales, estando presentes estos cationes en cantidades tan pequeñas que prácticamente todas las concentraciones son

son del orden de  $10^{-7}$  y en presencia de cantidades un millón de veces mayores de otros iones. De esto se desprende que la determinación debe ser hecha cuidadosamente; en efecto se toman en cuenta las impurezas de los reactivos y el ataque de los recipientes por las soluciones utilizadas. Se hacen extracciones de los elementos por agitación con solución de ditizona en tetracloruro de carbono, siguiendo el conocido método de Fischer, y finalmente los metales determinanse polarográficamente. Nos llamó la atención en este trabajo (se consultó la publicación original) la cantidad enorme de muestra que se utiliza: 10 a 15 litros que se extraen con ditizona; la suma de todos los extractos se lleva a sequedad, se destruye la materia orgánica con bromo y el residuo se toma con la solución base más indicada para cada caso. Otra cuestión interesante es que estos autores hacen micropolarografía. En efecto, utilizan microcélulas y los volúmenes de solución usados son medidos en microburetas.

Las consideraciones que sobre el cobre figuran en este trabajo son las siguientes: 1) la determinación polarográfica de este metal se hace empleando como solución base, solución de sal de Seignette al 10%; 2) En los ensayos en blanco la cantidad más alta que se encontró fué de  $0,1\gamma$ ; 3) Cómo a menudo, especialmente por la presencia de hierro no fué bien medible la altura de onda correspondiente al cobre, este se determinó volumétricamente por la ditizona. Pero con todo, el polarograma previo, aunque erróneo, resultó una guía sobre la cantidad de cobre presente y facilitó el dosaje de cobre con la ditizona. La cantidad de cobre más alta encontrada fué de  $412\gamma$  en 13,500 Kg de agua, es decir,  $30,4\gamma$  por kilo, o sea 0,28 partes por millón.

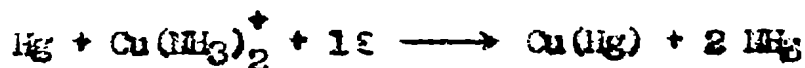
Nosotros hemos elegido para la determinación de cobre en aguas el método polarográfico, porque lo hemos creído rápido, de alta especificidad y sensibilidad suficiente para los requerimientos prácticos, aún sin hacer concentración previa por ditizona. Además, otra ventaja que creemos señalar es la posibilidad de determinar simultáneamente cobre y cinc, razón por la cual hemos elegido la misma solución base utilizada por los Doctores Sulas y Grassie en su trabajo "Determinación polarográfica de cinc en aguas."

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL MÉTODO POLAROGRAFICO UTILIZADO EN

ESTE TRABAJO.

Esta introducción teórica se dividirá en las siguientes partes

- a) Consideraciones generales sobre polarografía
- b) Estudio de la reacción



en el electrodo gotero de mercurio, usando como medio soporte, cloruro de amonio 2,3 N e hidróxido de amonio 2,3 N y gelatina 0,01 % , haciendo referencias teóricas a las dos onas obtenidas para el cobre complejado en ese medio.

a) Consideraciones generales sobre polarografía.-

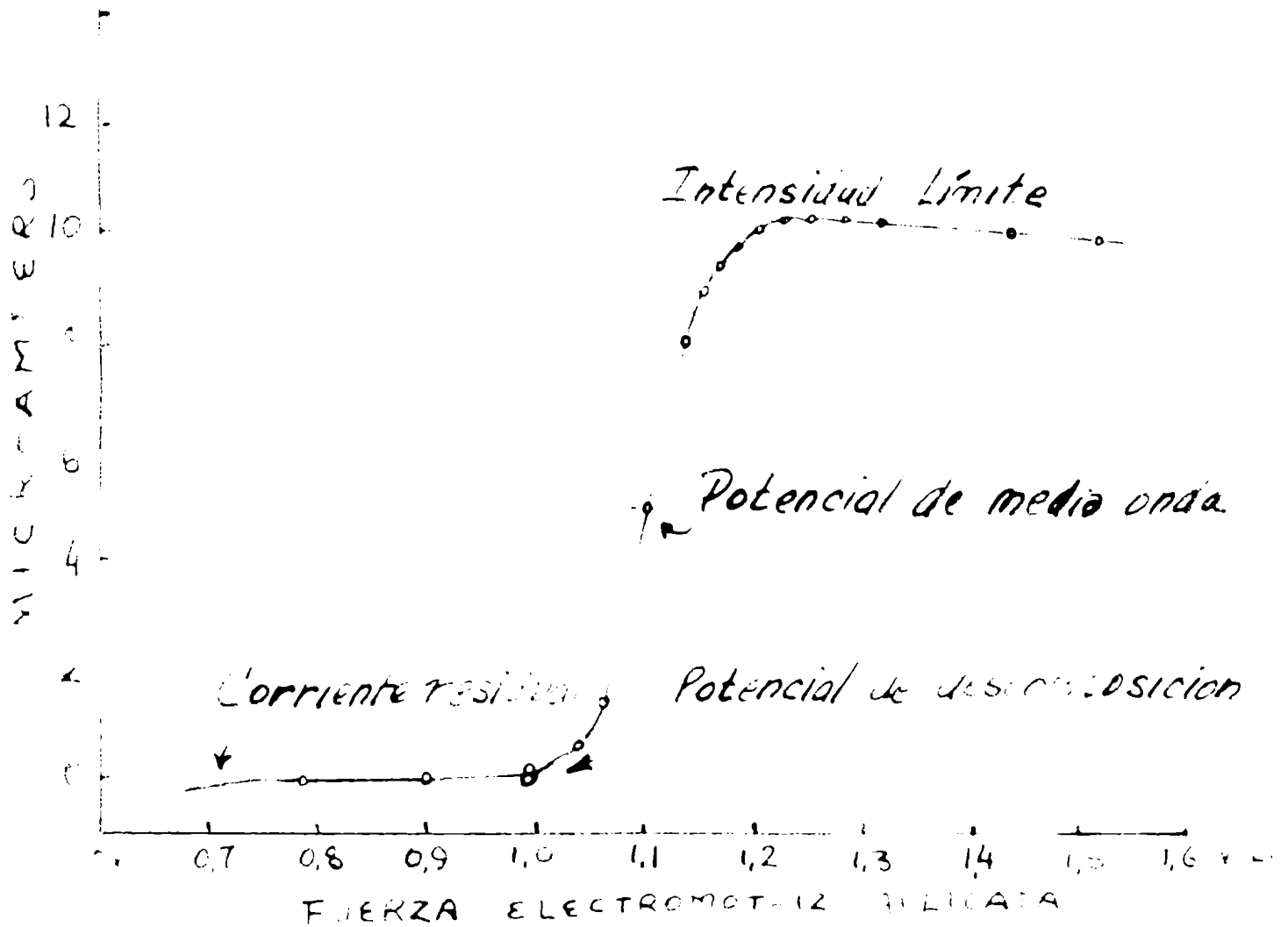
Cuando se electroliza una solución que contiene material electrorreducible, o electrooxidable, entre un electrodo de pequeña superficie, por lo tanto polarizable, y uno grande, no polarizable, y cuando sea emplea un gran exceso de un electrolito indiferente, se pueden obtener curvas  $[I = f(V)]$  cuya interpretación da las bases para la polarografía cuanti y cualitativa. La concentración del electrolito soporte debe ser por lo menos diez veces mayor que la solución analizada, y este electrolito debe ser la sal de un catión cuyo potencial de depósito esté suficientemente alejado del ión problema.

Cuando se trabaja en estas condiciones se obtienen curvas de este tipo (VER FIG. 1).

Como vemos, hasta que no se alcance el potencial de reducción de ión en estudio, prácticamente no se nota aumento de intensidad de corriente con el aumento de f.e.m. (corriente residual); una vez alcanzado este potencial, también llamado de descomposición, la corriente aumenta con la f.e.m. aplicada, siguiendo la ley de Ohm, pero este aumento no es indefinido; tenderá a un límite, haciéndose al fin, la corriente constante e independiente de ulteriores aumentos de f.e.m. (corriente de difusión).

La corriente de difusión es consecuencia de un estado de polarización en el electrodo gotero. En efecto: tan pronto como comienza la reacción (43) (44), la concentración del ión que se reduce se empobrece en las vicinidades del pequeño electrodo, y este déficit es compensado

FIGURA Nº 1



por iones que difunden del cuerpo de la solución. Este suministro de iones reducibles al electrodo se hace solo por difusión cinética, puesto que la otra fuerza que gobierna el movimiento, o sea, el gradiente de potencial entre los electrodos se reduce a un mínimo mediante el agregado de un electrolito soporte que no interviene en la reacción y estando en alta concentración disminuye la resistencia de la solución y por tanto, el gradiente  $I \cdot R$ .

Ahora bien, a consecuencia de los sucesivos aumentos en la intensidad eléctrica, o lo que es lo mismo, aumentos en la velocidad de depósito a consecuencia de los sucesivos aumentos de f.e.m., la concentración en la vecindad del electrodo gotero del ión reducible se hace sucesivamente pequeña, y llegará un momento en que será prácticamente nula y en tal caso, la diferencia de concentración entre el cuerpo de la solución y la superficie del electrodo se hace constante e igual prácticamente a la concentración en el cuerpo de la solución. En este momento, la velocidad de difusión que depende de dicha diferencia se hace una constante, y como consecuencia la cantidad de material descargado y la intensidad de corriente se harán constantes e independientes de ulteriores aumentos de f.e.m.. Como a consecuencia del agregado del electrolito soporte la corriente depende exclusivamente de la velocidad de difusión, resulta claro que la corriente límite al serlo, la velocidad de difusión será proporcional a la concentración del ión reducible en el cuerpo de la solución.

La ecuación teórica (45) derivada por Ilkovic, <sup>para</sup>  $i_{D_1}$  obtenida con el electrodo gotero de mercurio es:

$$i_{D_1} = 605 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \text{ microamperios}$$

en la cual:

$n$  = número de faradios de electricidad requeridos por mol.

$D$  = coeficiente de difusión de la sustancia electroreducible o electrooxidable en  $\text{cm}^2/\text{seg}$ .

$C$  = concentración de la sustancia mencionada en milimoles por litro

$m$  = masa de mercurio que fluye del capilar por segundo en  $\text{mg}/\text{seg}$ .

$t$  = tiempo de goteo en segundos.

Todos los términos de esta ecuación han sido experimentalmente

Manteniendo los otros factores constantes, podemos escribir

$$i_d = K C$$

K es en esta ecuación una constante definida por la ecuación de Ilkovic.

Esta simple relación es la base de la polarografía cuantitativa. Se emplea en la mayoría de los casos para un rango de concentraciones de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  molar, cuidando hacer la apropiada corrección para la corriente residual.

Holtzoff y Lingane (45) citan experiencias realizadas con nueve iones electroreducibles. Determinaron experimentalmente el valor de K, para cada ión (valor promedio de los K para diferentes concentraciones de un mismo ión), y los compararon con el valor calculado a partir de la ecuación de Ilkovic. La diferencia promedio fué de  $\pm 3\%$ .

La principal causa de error en el cálculo de K reside en la dificultad de obtener para los coeficientes de difusión <sup>valores</sup> suficientemente exactos, como para permitir una comparación. Luego la constante K será determinada experimentalmente en cada caso. Nosotros lo hemos hecho como se verá más adelante en la parte experimental.

Resumiremos a continuación la

influencia ejercida por diversos factores sobre la  $i_d$

1) La influencia de las propiedades geométricas del capilar sobre la corriente de difusión está expresada por

$$(1) \quad i_d = k \frac{2}{m^3} t^{\frac{1}{6}}$$

Esta relación es válida con  $\pm 3\%$  de aproximación cuando el tiempo de goteo está entre 3 y 6 segundos.

Es útil en la práctica para relacionar las  $i_d$  obtenidas con diferentes capilares, manteniéndose todas las otras condiciones idénticas.

El valor de m puede ser calculado teniendo los siguientes datos: radio de la luz del capilar, longitud del mismo, presión aplicada y utilizando la fórmula de Poiseuille.

(Prácticamente estos conceptos son traducidos de Holtzoff y Lingane (45))

m es independiente del medio en el cual el mercurio gotea e in-

dependiente del potencial del electrodo gotero; la única condición que exige es para mantenerse constante es que la temperatura y la presión sean mantenidas constantes.

2) El tiempo de goteo  $t$  depende del medio en el cual el mercurio gotea y del potencial del electrodo gotero.

En efecto la  $i_d$  decrece a potenciales más negativos que alrededor de  $-15$ , porque  $t$  disminuye, aunque esta disminución es pequeña porque  $i_d$  depende sólo de la  $\sqrt{t}$

3) Teniendo en cuenta la relación de Poiseuille, podemos escribir:

(46)

$$m = k^2 h_{\text{correctada}}$$

y

$$t = k''/h_{\text{correctada}}$$

$h_{\text{correctada}}$  es la presión efectiva que se ejerce sobre el mercurio que gotea, es decir, la presión aplicada - la presión de retroceso causada por la tensión interfacial  $h_g - h_0$

$k'$  y  $k''$  son constantes que dependen de las propiedades geométricas del capilar.

Reemplazando en la ecuación (1) tenemos:

$$i_d = (k' h_{\text{corr.}})^{\frac{2}{3}} \left( \frac{k''}{h_{\text{corr.}}} \right)^{\frac{1}{6}} = k''' h_{\text{corr.}}^{\frac{1}{2}}$$

∴

$$i_d = \text{const.} \cdot h_{\text{corr.}}^{\frac{1}{2}}$$

Es decir, que con todos los otros factores constantes, la corriente de difusión será proporcional a la raíz cuadrada, de la presión efectiva ejercida sobre el mercurio que gotea.

Esta relación ha sido verificada experimentalmente.

4) La naturaleza del solvente tiene influencia sobre la  $i_d$ , debido a su influencia sobre el coeficiente de difusión.

5) La influencia de la temperatura se expresa así: para un aumento de un grado de temperatura la  $i_d$  aumenta 1,3 á 2 %, debido principalmente al aumento del coeficiente de difusión con la temperatura.

6) Las corrientes de difusión de iones metálicos cambian por formación de complejos, debido al hecho que los coeficientes de difusión

de los iones metálicos complejos generalmente difieren de los coeficientes de difusión de los iones metálicos simples.

Como vemos, para que se cumpla  $i_d = k C$ , tendremos que trabajar a  $t, t_m$  y  $t^0$  constantes. Solo así tendremos datos comparables.

En la ecuación de Ilkovic dada en la forma que hemos visto  $i_d$  es el valor medio de las oscilaciones del galvanómetro.

En efecto, con el electrodo gotero de mercurio, la corriente para cada valor de la f.e.m. aplicada no es constante. Oscila entre un mínimo y un máximo debido al crecimiento y caída de la gota. Con un galvanómetro sensible de relativamente largo período, las oscilaciones observadas no son muy grandes y la corriente promedio puede ser medida realmente con una precisión de más del 1%.

La velocidad de respuesta del galvanómetro a los cambios de corriente también puede ser disminuida por "damping" del galvanómetro.



## BASES DE LA POLAROGRAFIA CUALITATIVA

### Definición de potencial de media onda.-

El potencial de media onda, como su nombre lo indica, es el valor de la F.e.m. aplicada, o mejor aún, es el potencial del electrodo gotero contra un electrodo de referencia externo, en el punto de la curva  $i - v$ , cuyo valor de  $i$  es igual a la mitad del valor límite. Es una propiedad particular de la sustancia investigada, independiente de la concentración de la misma, siempre que la concentración de la solución se mantenga constante con respecto a sales extrañas.

Es también independiente de las características del electrodo usado y del tiempo de gotas.

La teoría del potencial de media onda es discutida en detalle en varios capítulos de Kolthoff y Lingane.

El potencial de media onda da las bases para la polarografía cualitativa, es decir, determinando el potencial de media onda de una sustancia desconocida, y comparándolo con los potenciales de media onda de sustancias conocidas, podremos identificar a dicha sustancia.

Cuando en una solución están presentes varias sustancias, la identificación y determinación cuantitativa de cada una de ellas serán posibles, siempre que los potenciales de media onda de las sustancias difieran lo suficiente.

Cuando estos están demasiado próximos, podemos recurrir a lo siguiente: se compleja uno o más de los iones, y entonces, como lo veremos más adelante en nuestro caso, el potencial de media onda del ión complejoado es desviado hacia los valores negativos, separándose del de los metales próximos lo suficiente como para una buena determinación.

También se puede lograr una buena separación ajustando convenientemente el pH de la solución, sobre todo en el caso de sustancias orgánicas.

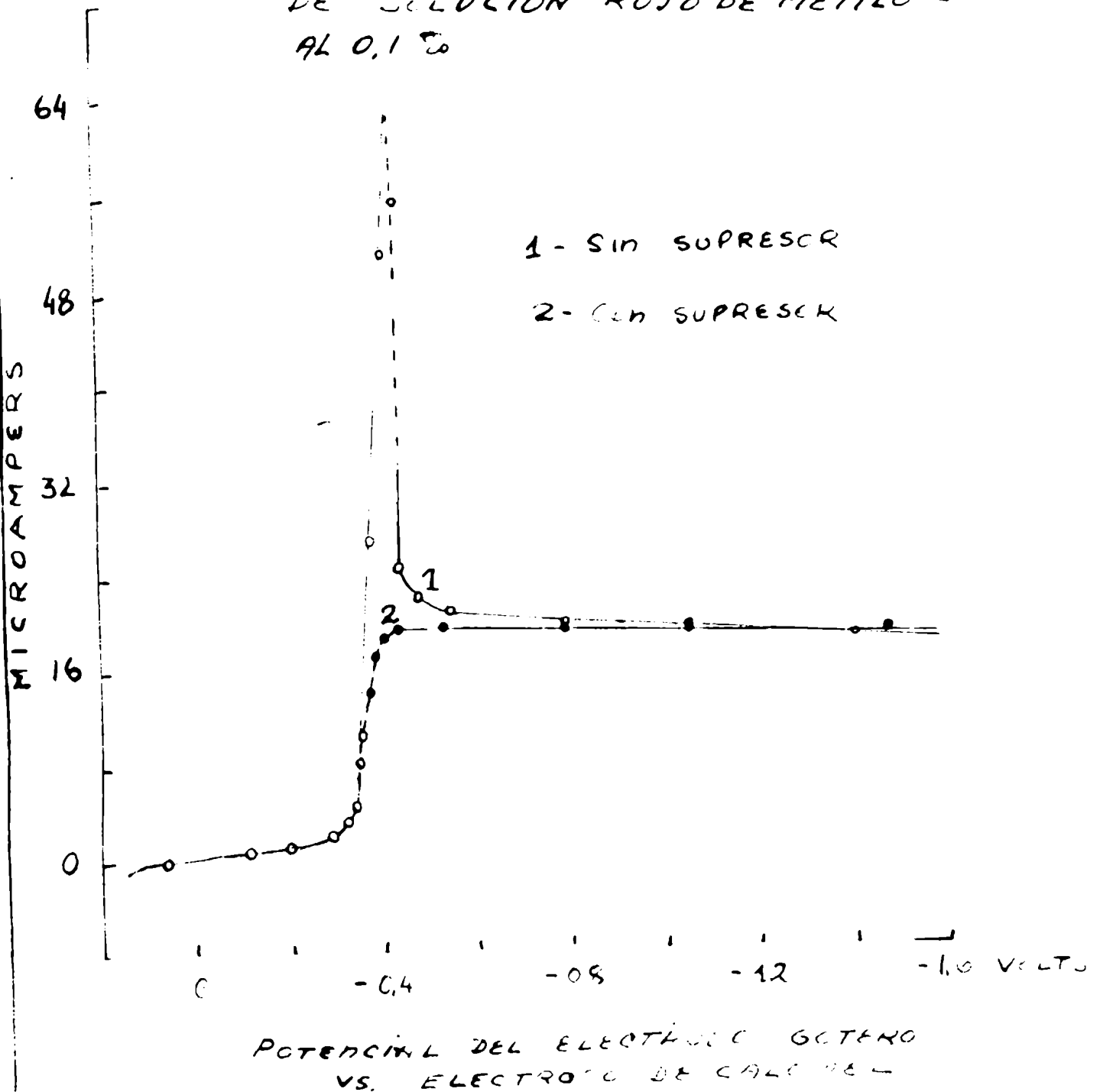
Máximos.- Las curvas  $i - v$ , pueden aparecer fuertemente deformadas por los llamados máximos.

La parte ascendente de la onda no tiene la forma de S alargada que hemos observado, sino que en ella la corriente crece anormalmente

Figura 2º

# SUPRESIÓN DE MÁXIMO (KOLTHOFF y LINGANE)

de una solución  $2,3 \times 10^{-3} M$  de NITRATO DE PLOMO EN CLORURO DE POTASIO 0,1N POR EL AGREGADO DE SOLUCION ROJO DE METILO SÓDICO AL 0,1 %



y prácticamente linealmente con la t.e.m. aplicada, hasta un cierto potencial crítico, y después decrece más o menos rápidamente hacia el valor límite; de esta manera aparece en la curva un pico o máximo (47) (ver FIGURA 2)

Heyrovsky supone que estos máximos son debidos a la adsorción del ión metálico considerado en las gotas de mercurio. Luego si agregamos a la solución sustancias coloidales, éstas serán preferentemente adsorbidas y se evitará de esta manera la formación de máximos

Con este objeto nosotros usamos en nuestra solución base gelatina.

En Kolthoff y Lingane "POLAROGRAFIA" , se desarrolla ampliamente la teoría de los máximos.

#### Problema del oxígeno disuelto.-

El oxígeno disuelto es reducido en el electrodo gotero dando dos ondas; la primera es debida a la reducción del  $O_2$  a  $H_2O_2$  , y la segunda a la reducción del  $H_2O_2$  a  $H_2O$  ó  $OH^-$  , según el medio. Esta segunda onda es idéntica a la que se obtiene por electrólisis de una solución de  $H_2O_2$  libre de oxígeno.

Como vemos, se hace necesaria la eliminación del oxígeno de la solución para que no interfiriera con sus ondas en la onda del ión problema. (48)

Pasamos al 2º punto de la introducción teórica:

#### b) Estudio de la reacción:



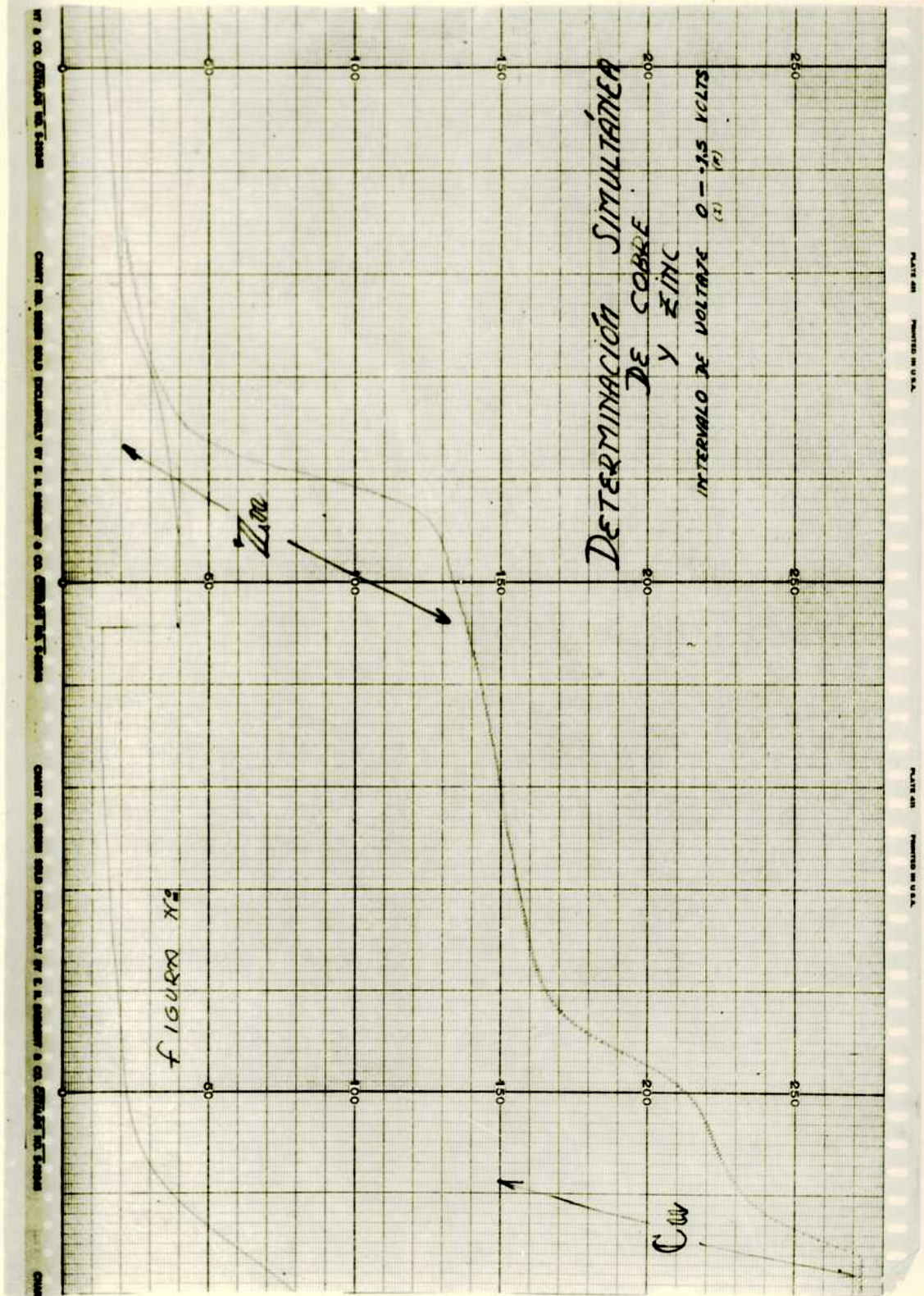
en el electrodo gotero de mercurio usando como electrolito soporte CLIMA 2,3 N , HONHA 2,3 N y gelatina al 0,01% y haciéndose referencia a las dos ondas que presenta el cobre en este medio.

El cobre es un metal que presenta compuestos de dos valencias  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$  por lo tanto en determinadas condiciones dará una o dos ondas según los casos.

Se cambia la solución base mencionada por que presenta la condición de óscar en y su simultáneamente en aguas (63) (Ver polarogramas en FIGURA 3) con el dosaje simultáneo de cinc y cobre.)

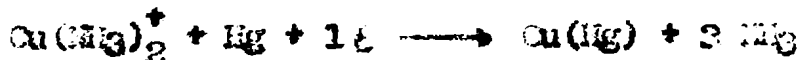
En dicho medio la reacción ocurre en dos fases en el electrodo

Figura 3



tero y por lo tanto aparecerán dos ondas (Ver polarograma n°1, FIGURA 3) La altura de las dos ondas es igual debido a que la transferencia electrónica es igual a 1 como demostraremos más adelante.

El setro para nuestro trabajo hemos elegido la segunda (es decir, calculamos la concentración operando con esta onda que está representada por la ecuación:



pero antes de proceder al análisis de esta onda, resumiremos la teoría correspondiente a los complejos cúpricoamoniacales.

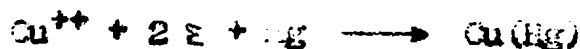
Cuando no hay sustancias complejantes, los iones cúpricos simples son reducidos directamente a  $\text{Cu}^0$  en el electrodo gotero y el polarograma correspondiente muestra una sola onda (49)

La razón de esto la encontramos en las siguientes relaciones:



Para el cálculo de estos potenciales nos remitimos a Kolthoff y Lingane Op. cit. cap. III.

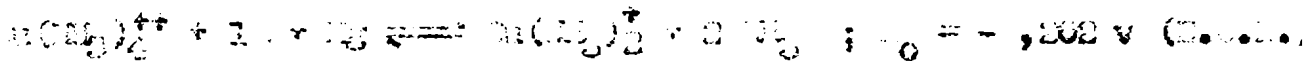
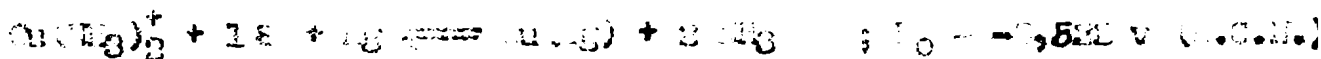
Desde que el potencial del sistema  $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}(\text{Hg})$  es más positivo que el del  $\text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Cu}(\text{Hg})$ , los iones cúpricos son incapaces de tener existencia estable al potencial al cual los  $\text{Cu}^{++}$  se reducen y en consecuencia el polarograma de una solución de iones simples  $\text{Cu}^{++}$  muestra una única onda correspondiente a la reacción:



donde  $n = 2$

Si se complejan los  $\text{Cu}^{++}$  y los  $\text{Cu}^+$ , o los  $\text{Cu}^+$  solamente, el potencial standard, y el potencial de cada onda del sistema  $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}(\text{Hg})$  serán desviados hacia los valores negativos, haciéndose más negativos que los correspondientes al sistema  $\text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Cu}^+$  y, entonces el polarograma correspondiente presentará una doble onda. La razón de esta desviación se puede ver en Kolthoff y Lingane Op. cit. pag 172.

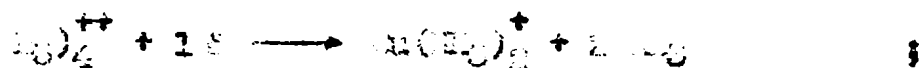
Nosotros daremos las siguientes relaciones que son suficientemente claras:



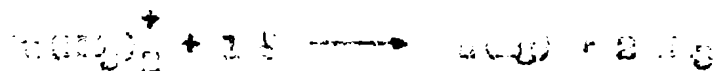
El orden de las potenciales es justamente el inverso del común en la tabla de los iones simples.

Este efecto de estabilización del  $\text{Cu}^+$  por la acción del  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a sus pedos a  $\text{Cu}^0$  a un potencial más negativo, de el potencial para el  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$  para el  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  explicará por lo en nuestro comportamiento del ánodo.

La primera onda es:



La segunda es:



A fines de corroborarlo que alguna onda en la determinación de este procedimiento. Las consideraciones teóricas que siguen se refieren a estas ondas exclusivamente.



ANÁLISIS DE LA ONDA ELÉCTRICA

1º) Estudio de la reversibilidad de la reacción que nos interesa y de la transferencia electrónica n

El potencial del electrodo (50) en cada punto de la onda estará representado por

$$E_g = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_g - i} \quad (1)$$

donde:

$E_g$  = potencial del electrodo gotero en cada punto.

$E_{1/2}$  = potencial de media onda del ión en cuestión (en nuestro caso  $Cu(NH_3)_2^+$ )

n = transferencia electrónica (en nuestro caso n = 1)

i = intensidad en cada punto de la onda.

$i_g$  intensidad límite.

En la ecuación (1)

$$E_{1/2} = \left( + \frac{0.0591}{n} \log \frac{K_c f_M k_a}{f_a k_c} - p \frac{0.0591}{n} \log C_x f_x \right)$$

donde:

$E_{1/2}$  = potencial de media onda

$$\left( = E_a^0 + \frac{RT}{n} \ln a_{Hg} \right)$$

$K_c$  = constante de disociación del ión metálico complejo (para nuestro caso del  $Cu(NH_3)_2^+$ )

$k_c$  y  $k_a$  = constantes proporcionales a las raíces cuadradas de los coeficientes de difusión del ión metálico complejo  $[Cu(NH_3)_2^+]$  y del metal en la amalgama respectivamente  $[Cu(Hg)]$

$f_x$  y  $f_a$  factores de actividad del complejo y del metal en la amalgama

$C_x f_x$  actividad del complejo (en nuestro caso  $Hg_2$ )

p = número de coordinación del complejo.

El desarrollo de estas fórmulas está detallado en Voltamperografía y Lámpara (50) y (64)

La ecuación (1) permite estudiar la reversibilidad de la reacción. Es la ecuación de una recta:

$$y = a - b x$$

Como ha sido deducida para reacciones reversibles permite establecer el siguiente criterio:

Una ecuación será reversible si responde a la mencionada ecuación, es decir, si representando

$$E_g \text{ en } \log \frac{i}{i_d - i} \text{ se obtiene una recta.}$$

Otenida la recta, se puede calcular n, midiendo la pendiente de la misma que de acuerdo a la ecuación (1) será  $\frac{0.0591}{n}$

Nosotros hemos determinado la reversibilidad de la reacción y el valor de la transferencia electrónica para la reacción



como veremos más adelante en la parte experimental.

De la ecuación (2) surge que  $E_{1/2}$  es independiente de la concentración del ión simple, en nuestro caso  $\text{Cu}^+$ , pero depende de la concentración del complejante, en nuestro caso  $\text{NH}_3$ .

Calculando la pendiente de la curva

$$E_{1/2} = f(\log C_{\text{NH}_3})$$

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log C_{\text{NH}_3}} = -p \frac{0.0591}{n}$$

Vemos que la medida de la misma nos permitirá calcular el número de coordinación p del complejo conociendo n

Esta fórmula (2) nos permite calcular  $E_0$  del complejo también.

Continuando con el análisis de la onda, diremos:

2°) que en la parte experimental se estudiará la constancia del potencial de media onda de la onda elegida, y;

3°) Se comprobará también

$$i_d = K C$$

Todo esto nos asegura la aptitud de la onda elegida.





Calibración del electrodo rotario. Construcción de la curva correspondiente.-

1) Reactivos y aparatos.-

a) Solución patrón de cobre: Para la construcción de la curva de calibración se usaron soluciones de  $\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{ H}_2\text{O}$  de la siguiente concentración:

1 cc = 10  $\mu$  Cu

1 cc = 20  $\mu$  Cu

1 cc = 40  $\mu$  Cu

preparadas por dilución de una solución madre obtenida del siguiente modo: Se pesaron 3,920 gr de  $\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{ H}_2\text{O}$  y se disolvieron en una pequeña cantidad de agua. Se llevó a 1 litro con agua bidestilada, haciéndose gravimetría de la solución por electrolisis, por ser la droga utilizada para preparar la solución, higroscópica.

Para la electrolisis se procedió de la siguiente forma:

Se tomaron 200 cc de la solución a valorar, medidos en matraz aforado, se agregaron 5 cc de ácido nítrico; se llevó el vaso con la solución al aparato para electrolisis (Sargent-Colson), que tiene una serie de dispositivos que aseguran la rapidez y exactitud de la operación. Por ejemplo, el cátodo es una modificación del tipo cilíndrico por que es ondulado, lo que asegura mayor superficie, siendo el ánodo giratorio.

Se comenzó la electrolisis con un voltaje de 2,3 v, y más o menos, 0,9 amperios, llegándose al final de la electrolisis a 3 voltios y 3 amperios.

Casi al final de la electrolisis se agregaron 5 cc de ácido sulfúrico.

Para los 200 cc utilizados se pesaron en el cátodo 0,200 gr de cobre que era lo que teóricamente teníamos que pesar.

Luego esta solución tiene en efecto 1 cc = 1  $\mu$ g cobre.

b) Solución base: Ya dijimos en la introducción teórica por que elegimos la solución base utilizada en este trabajo, y también expusimos que de las dos ondas del cobre obtenidas en este medio, usaríamos para nuestras determinaciones la segunda en la que el  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  pasa

a Cu(Hg).

Para la preparación de la solución base mencionada, se pesaron 125 gr de  $ClNH_4$  p.a. y se disolvieron en un poco de agua destilado; luego se agregaron 125 ml de  $H_2O$  concentrada ( $d = 0,91$ ) que nosotros hemos preparado volviendo a destilar el amoniaco corriente, en aparato de vidrio y recogiendo en agua bidestilada enfriada con baño de hielo.

Esta solución debe ser mezclada en el momento de ser usada con una solución de gelatina al 0,01 % que asegura la supresión de máximos, en la proporción de 8 cc de la solución anterior y 2 cc de la solución de gelatina.

Se procede así para evitar que gravite el factor envejecimiento de la gelatina. Nosotros hemos utilizado como protector de la solución de gelatina: cloroformo.

Se preparó una solución madre de gelatina al 1% con cloroformo y a partir de ella en cada serie de experiencias obteníamos la solución al 0,01%.

I. L. English (53) cita experiencias muy interesantes acerca de la influencia en todo trabajo polarográfico de la antigüedad de la gelatina y llega a la conclusión que la altura de la onda y el potencial de media onda son sumamente afectados cuando se emplea una solución vieja de gelatina.

Estos inconvenientes se salvan cuando se usa gelatina fresca o gelatina protegida con cloroformo o cualquier otro protector.

Una de las causas de las variaciones notadas parece ser el hecho que bacterias y mohos presentes en la gelatina vieja actúan como aislantes eléctricos, cubriendo a las gotas de mercurio con una capa de gran resistencia eléctrica.

Nitrógeno gaseoso en cilindro: en la introducción teórica hicimos notar la necesidad de eliminar el oxígeno de la solución a ser polarizada.

Nosotros utilizamos con este fin nitrógeno gaseoso en cilindros pero como el nitrógeno comercial, como comprobamos en uno de los cilindros empleado, contiene hasta 5% de oxígeno, se hizo necesario purificarlo para lo cual lo hicimos pasar a través de frascos lavadores, uno

con pirogalato alcalino (1 volumen de pirogalol al 22 % + 5 o 6 volúmenes de  $\text{NaOH}$  al 60%) y otro con agua destilada.

Este último tiene por objeto saturar el gas con agua, y prevenir así la evaporación del agua de la solución cuando en ella burbujea el gas.

En realidad, como lo hacen notar Koltzoff y Längene ("Polarography") cuando la solución a polarizar contiene sustancias volátiles como el amoníaco, se debe hacer burbujear el gas previamente en una solución similar.

A veces con el uso exclusivo del nitrógeno se notaba la presencia del oxígeno en los polarogramas: en estos casos nosotros agregamos  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  para eliminar a fondo el  $\text{O}_2$ .

Koltzoff y Laitinen (54) indican que la eliminación del oxígeno por el  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  es más completa que la efectuada por los gases inertes. La proporción de sal indicada por estos autores es de 0,1 gr de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  por 10 ml de solución.

En nuestro caso lo podemos usar desde que la solución que se electroliza es alcalina. Sin embargo, no hemos usado sólo el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; en el caso de que dispusiéramos de cilindros de nitrógeno impuro, agregábamos algo de sal (siempre una cantidad igual), y luego hacíamos burbujear nitrógeno para homogeneizar la solución y saturar el espacio por encima del líquido en la célula con este gas inerte, aunque tengamos en cuenta que la célula que hemos usado está diseñada para eliminar el oxígeno con nitrógeno.

4) Mercurio metálico: es de fundamental importancia en el trabajo polarográfico la obtención de un mercurio suficientemente puro como para que no obture el capilar, desde que esto impedirá como es lógico la utilización del mismo.

Procedimiento seguido para la purificación del mercurio:

- 1) Lavado del mercurio con agua destilada
- 2) Se hace gotear, el mercurio a través de una torre especial que contiene ácido nítrico al 10%. Esta operación se repite varias veces.
- 3) Destilación al vacío. Nosotros hemos seguido las directivas de Hulett que combina la destilación al vacío con la oxidación por el aire de los metales alcalinos que impurifican el mercurio, metales és-

tes de tensión suficientemente alta como para que destilen al reducido punto de ebullición del mercurio a la baja presión a que se trabaja.

La corriente de aire tendría además que agitar el mercurio para evitar el sobresalto tan característico de las destilaciones de mercurio. El mercurio con esta aereación es muy poco oxidado, mientras los metales básicos lo son completamente, y pueden ser separados por filtración. El aparato utilizado por nosotros es una modificación del ideado por Hulett(55) (Ver FIGURA N°4).

Consiste en un balón de destilación de 500 ml de capacidad con tubo de entrada de aire, refrigerante de agua, dispositivo para adaptar el vacío y frasco receptor.

El balón de destilación tiene un cuello de 200 mm terminado en boca esmerilada y lleva un tubo lateral de 600 mm de largo y diámetro externo de 12 mm; dicho tubo forma un ángulo de 75° con el cuello del balón. El tubo de entrada de aire está adaptado a un tapón esmerilado que se ajusta a la boca del balón de destilación, y está provisto en la parte superior de una llave reguladora de aire e interiormente termina en un tubo casi capilar que penetra en el interior del balón. A continuación del tubo lateral va un condensador de agua de 200 mm de largo, unido al anterior por medio de uniones esmeriladas.

El condensador, también mediante uniones esmeriladas se comunica con el adaptador del vacío, el cual termina en un tapón esmerilado que se adapta al frasco receptor de mercurio.

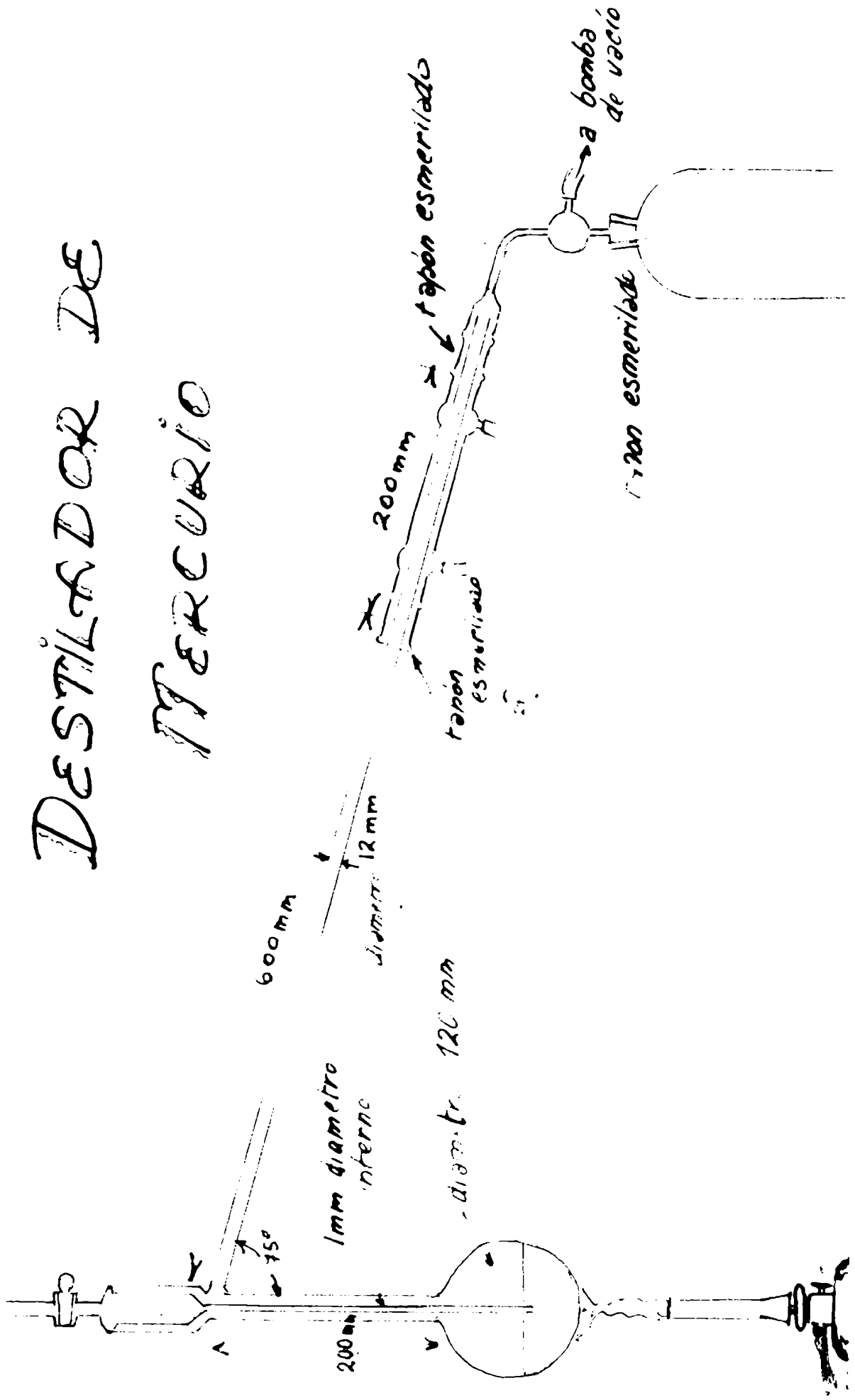
Nosotros hemos usado este aparato con resultados muy buenos; trabajando a una presión de 25 mm hemos destilado en forma rápida y obtenido un mercurio suficientemente puro que solo necesitaba un pasaje a través de papel de filtro agujereado con alfiler para retener el film de óxido que lo acompaña.

La publicación ariba mencionada sugiere, y nosotros lo hemos adoptado, que:

A) Las uniones esmeriladas no deben ser lubricadas porque el lubricante sería una fuente de contaminación;

B) El balón de destilación se calentará con una pequeña llama, co

Figura No 4



no para producir una velocidad de destilación de 70 ml/hora.

a) Célula electroquímica y electrodos: Célula electroquímica se utilizó una célula polarográfica modelo S-20606 de la casa Sargent que se puede ver en la figura 5.

Electrodos anodos: es una superficie de mercurio que va en el fondo de la célula, cuyo fondo lleva soldado un tope de platino para realizar el contacto.

Cátodo: es el electrodo gotero de mercurio. Antes de describirlo diremos que este electrodo tiene las siguientes ventajas:

- 1) Se alcanza rápidamente una completa polarización;
- 2) Presenta siempre una superficie fresca de mercurio;
- 3) Tiene alta sobretensión de hidrógeno.

El dispositivo electrodo gotero cuyo esquema se puede ver en la figura N°5, consta de un bulbo que contiene el mercurio que fluye a través de un tubo de neoprene, unido a dicho bulbo hacia el capilar.

Al tubo de neoprene, antes de emplearlo se lo lava por pasaje durante 30 minutos de una corriente de vapor de agua, y luego se lo seca con aire filtrado y caliente.

Cuando no se utiliza el electrodo, el capilar se coloca en un tubo de ensayo con agua destilada a un nivel tal que haya una corriente de mercurio continua que impida la entrada de humedad o suciedad al capilar. No se debe colocar el tubo demasiado bajo, porque sino se ahorraría mucho mercurio.

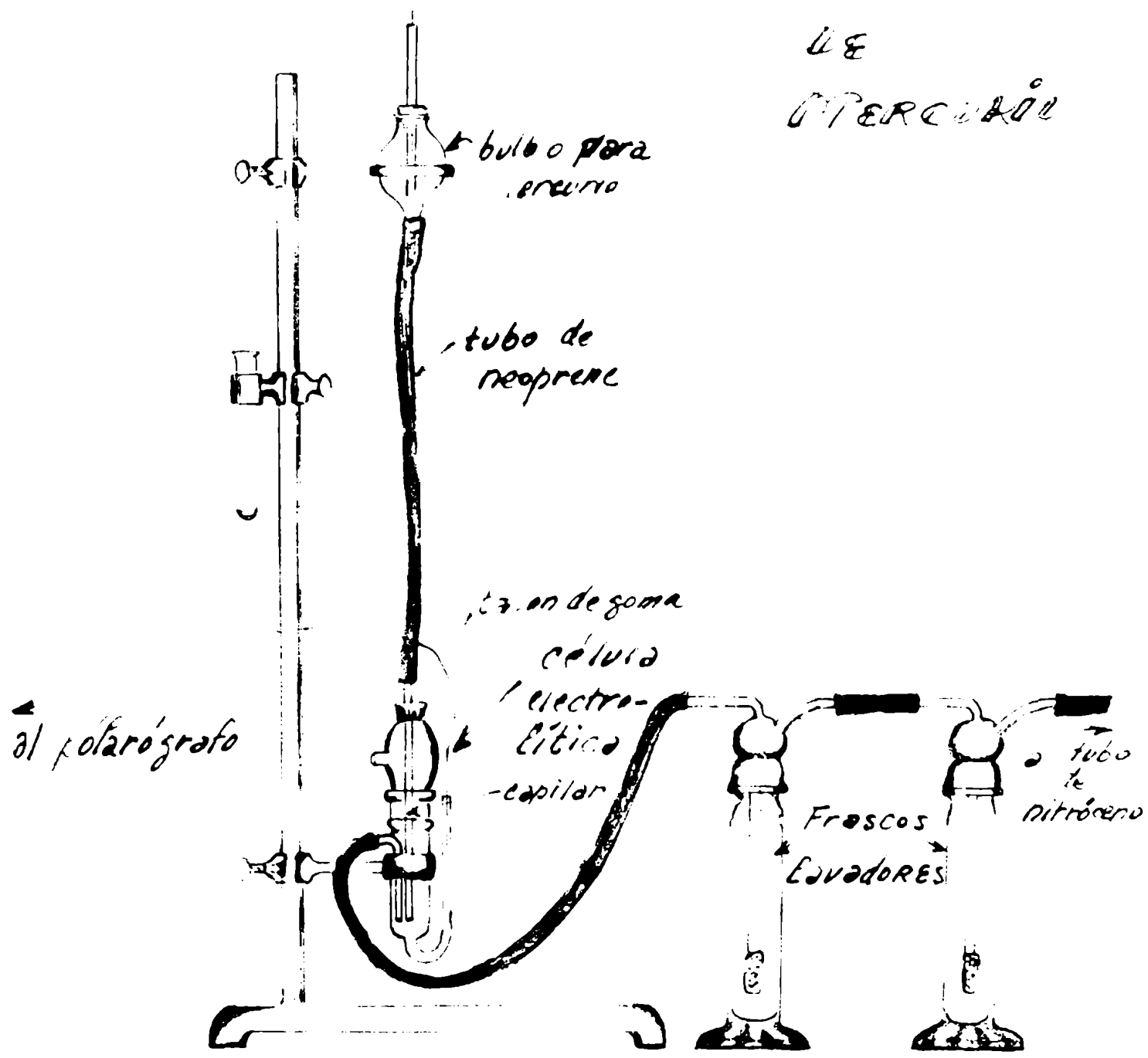
Este bulbo lleva mercurio hasta un nivel determinado, y está a una altura constante con respecto al nivel de líquido de la célula, de tal manera de dar una presión de mercurio constante pues ya dijimos en la introducción teórica, que la  $i_d$  dependía de la  $h$  de mercurio.

Limpieza de la punta del capilar. - Se ha comprobado que pequeñas trazas de grasa en la superficie del capilar (53) producen gotas irregulares. Esto podría ser evitado introduciendo el capilar en etanol, de tal manera que fluya mercurio a través de él. Nosotros hemos seguido esta técnica cuando por haber trabajado con aguas cloacales, suponíamos que el electrodo estuviera engrasado.

Otras veces hemos limpiado el capilar haciéndolo gotear en ácido

Figura 5

ELECTROLISIS  
CÉLULA  
DE  
MERCURIO





nitrico concentrado y caliente, y luego lavándolo con agua destilada repetidas veces.

1) Polarógrafo: el aparato empleado en nuestro trabajo es un

**SARGENT XXI**

El polarógrafo en general es un instrumento que facilita la aplicación de fuerzas electroquímicas crecientes, a una determinada solución contenida en la célula polarográfica, y permite la medición de las corrientes resultantes que pasan a través de dicha célula.

Desde el momento que el rango adecuado para las concentraciones en polarografía, es de  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  molar, las corrientes que deban ser medidas varían enormemente. Cuando se usa un galvanómetro, un shunt variable puede ser utilizado con este fin, pero cuando es un sistema de medida potenciométrica, el adoptado se usará una resistencia variable para las medidas.

Nos limitaremos a dar las ventajas que tiene el polarógrafo SARGENT XXI, algunas de las cuales son comunes a todos los polarógrafos.

1) Aplica automáticamente potenciales crecientes de manera uniforme a lo largo de un intervalo de voltaje elegido ("span"), y registra las I correspondientes. Aplica potenciales en ambos sentidos: positivo y negativo.

2) Reduce las oscilaciones por una capacidad de condensador "damping"

3) Puede aplicar una fuerza electroquímica opuesta para reprimir o compensar una onda no deseada.

4) El análisis puede ser repetido muchas veces en la misma solución, y ésta permanece prácticamente inalterada.

5) Se puede trabajar con pequeños volúmenes de solución usando microcélulas como que viene provisto el aparato.

Antes de pasar a la calibración del electrodo y tere creemos interesante mencionar lo siguiente:

1) Influencia de la vibración.-

El polarógrafo es a prueba de vibraciones. Tanto gravitas más las vibraciones es sobre el electrodo gotero.

Nosotros lo hemos comprobado golpeando sobre la mesa donde des-

causaba el electrodo, aún cuando el golpe fuera dado a una gran distancia del mismo, la aguja inscriptora se desviaba <sup>al</sup> a un potencial constante.

Hemos neutralizado bastante el efecto, haciendo descansar todo el sistema positivo que comprende el electrodo gotero sobre una plancha grande de goma erop.

La publicación que ya mencionamos (55) da un cuadro en el que se ve la relación de la vibración con el tiempo de goteo, sugiriéndose en la misma que la agitación del baño empleado para asegurar la constancia de la temperatura se haga por insuflación de aire, puesto que, asegura el autor, las ondas superficiales provocadas por la burbuja de aire, no tienen efecto perturbador apreciable, posiblemente debido a su baja frecuencia.

Nosotros, sin embargo, empleamos agitación mecánica sin notar variaciones apreciables.

Influencia de las corrientes erráticas.—El mismo trabajo indica que las oscilaciones de la pluma inscriptora eran afectadas por la simple operación de introducir el calentador en el baño de temperatura constante, y esa modificación trae aparejada un error en el cálculo de la altura de la onda.

Este efecto lo neutralizó English llevando a tierra el baño por introducción de una doble hebra de alambre de cobre, conectada a una cañería de agua.

Nosotros también hemos notado variaciones grandes debidas a campos eléctricos cercanos, lo cual nos condujo a blindar todo lo que pudiera ejercer influencia eléctrica sobre el electrodo y célula polarográfica. Es interesante mencionar que habiendo querido eliminar el oxígeno de la solución e polarizar con nitrógeno más puro que el que se suministra en los cilindros comunes, habíamos intercalado entre el cilindro y la célula un tubo de vidrio infusible con tornecaduras de cobre, rodeado por una resistencia a través de la cual hacemos circular corriente eléctrica; no estando este dispositivo convenientemente blindado ejerció, debido al campo magnético originado, una influencia tan grande sobre las oscilaciones que tuvimos que suprimir el procedimiento.

Blindando todo convenientemente y haciendo las necesarias conexiones a tierra, nosotros llegamos a no notar ninguna variación debida a influencias eléctricas.

Dispositivo para asegurar la constancia de la temperatura.-

Ya dijimos en la introducción teórica que la  $i_d$  dependía de la temperatura. Por eso surge la necesidad de trabajar a temperatura constante para asegurar la reproducibilidad de los datos.

Es por esto que la célula electrolytica va introducida en un baño a  $25^{\circ}\text{C}(\pm 0,2^{\circ}\text{C})$  provisto de termorregulador y de agitador mecánico.

También señalamos en la introducción teórica que podrían haber diferencias de 1,3 a 2% por grado de temperatura que daría para una onda de 10 en una diferencia de 2 mV.

Calibración del electrodo rotoro con soluciones de concentración conocida de cobre.-

Construcción de la curva correspondiente.-

El método más común de calibración del electrodo rotoro es obtener polarogramas de varias concentraciones de la sustancia en cuestión, bajo idénticas condiciones en forma absoluta, condiciones estas que habrá que mantener estrictamente después para la determinación de una concentración desconocida de la misma sustancia.

Como ya indicamos en la introducción teórica que la  $i_d$  estaba influida por diversos factores:  $m$ ,  $d$ ,  $t$  y temperatura, es lógica la necesidad de mantener a estos constantes para poder aplicar

$$i_d = K C$$

La seguridad de la constancia de los mismos se puede tener por determinaciones frecuentes de dichos factores.

1) Presión de mercurio ejercida sobre el mercurio que gotea: constante

La altura del bulbo de mercurio se fijó en 80 cm con respecto a la superficie del líquido en la célula.

2) Tiempo de goteo constante;

Ya dijimos que el tiempo de goteo estaba influido por el radio que goteaba el mercurio y el potencial aplicado al electrodo. De manera que nosotros siempre lo tomamos a circuito abierto, y goteando el mercurio en la solución base utilizada.

Además como ya señalamos que

$$t = \frac{k''}{h_{\text{corr.}}}$$

surta la necesidad de que  $h$  se mantenga constante, cosa que ya hemos establecido anteriormente.

Determinación experimental de  $t$ .-

Tomemos a tosar el tiempo al caer una gota y contamos cinco gotas; en las condiciones que hemos mencionado tenemos un tiempo de goteo de 3,5" por gota.

Peso de mercurio que fluye por segundo constante.-

Antes dijimos que  $m$  era independiente del medio en que goteaba el mercurio y del potencial aplicado (así que podría ser determinado durante la realización de un polarograma) y que dependía de  $h$  y de la temperatura que deberán ser fijados para la determinación de  $m$ .

En un intervalo de tiempo determinado, se hace gotear mercurio del capilar dentro de un pesafiltro tarado. Transcurrido el intervalo de tiempo fijado, se pesa el pesafiltro con el mercurio; así se sabe el peso del mercurio que goteó en los segundos fijados, y se puede calcular el peso del mercurio que fluye por segundo.

Se hicieron varias determinaciones y del promedio hemos sacado para  $m$  un valor de 2,33 mg/seg.

Temperatura constante.-

También hemos dicho anteriormente que  $i_d$  dependía de la temperatura; esta debe mantenerse constante lo que conseguimos con un baño ya descrito. Trabajamos a 25° 10

Intervalo de voltaje aplicado.-

Se realizaron los polarogramas aplicando potenciales desde -0,1 a -1,7 voltios, es decir, recorrimos un intervalo de -0,6 voltios. El criterio a seguir para la elección del intervalo es el conocimiento del potencial de media onda de la sustancia a determinar.

Sensibilidades utilizadas.-

Se trabajó con sensibilidades de 0,004 a 0,01 microamperios  $m$  según las concentraciones de cobre consideradas.

CONSTRUCCION GRAFICA DEL HOC DE LA LINEA EN LA DE LA ONDA CONSIDERADA. ALGUNAS VEZES MULTIPLICADA POR LA SENSIBILIDAD DEL HOC DE LA IN

Se trazan (57) y (58) líneas a lo largo de las porciones prácticamente "llenas" de la curva, la corriente residual y la de difusión.

Esas líneas son cruzadas de tal manera de dividir en partes iguales las oscilaciones del galvanómetro <sup>que</sup> y rebajuen el mayor número de oscilaciones. Luego se mide la distancia entre esas dos líneas sobre una recta trazada de tal manera que corte a la porción ascendente de la onda en el punto medio, y sea perpendicular al eje de voltajes. El punto medio mencionado se determina trazando una tercera recta sobre la porción ascendente y determinando el punto medio del segmento cuyos extremos son los puntos de intersección de dicha recta con las dos anteriormente mencionadas. Ver construcción polarograma XVII de la FIGURA 7, pág. Esta construcción como vemos nos da ya la corrección para la corriente residual.

Esta altura es multiplicada por la sensibilidad de el valor de  $i_d$  para cada caso.

#### Construcción para el cálculo del potencial de media onda.-

El voltaje medido sobre el eje correspondiente del punto medio mencionado en la anterior construcción nos da el potencial de media onda. Hay que aclarar aquí que nosotros en este trabajo no hemos tomado en cuenta el valor correspondiente al potencial del ánodo puesto que hemos tomado los potenciales totales.

El potencial del ánodo es constante para una determinada solución base y funciona aproximadamente como un electrodo de calomel.

#### Técnica operatoria seguida para la construcción de la curva de calibración.-

1) El número de ml de solución patrón de cobre necesarios para cada concentración deseada se llevaron a 10 ml con agua bidestilada, se le agregaron 1 ml de solución base (9 ml de solución de cloruro de amonio y 2 ml de solución de gelatina al 0,015); estos 20 ml se introdujeron en la célula polarográfica.

2) Esta se sumerge en el baño a 25°C (20,2°C)

3) través del conducto lateral de la célula, especialmente adaptado a ese propósito se hace pasar una corriente de gas nitrógeno durante 10 o 15 minutos.



POTRAGRAMAS CORRESPONDIENTES A LOS CURVOS DE CALIBRACION

INTERVALO DE VOLTAJE  $-0.1 - -0.7$  VOLTS

SENSIBILIDAD  $0.006$  MICRONGRAMAS/MM

$I = 1.25$  mgr/lit

$II = 2.5$  mgr/lit

$V_{1/2}$

$27$

$50$

$57$

$100$

I

II

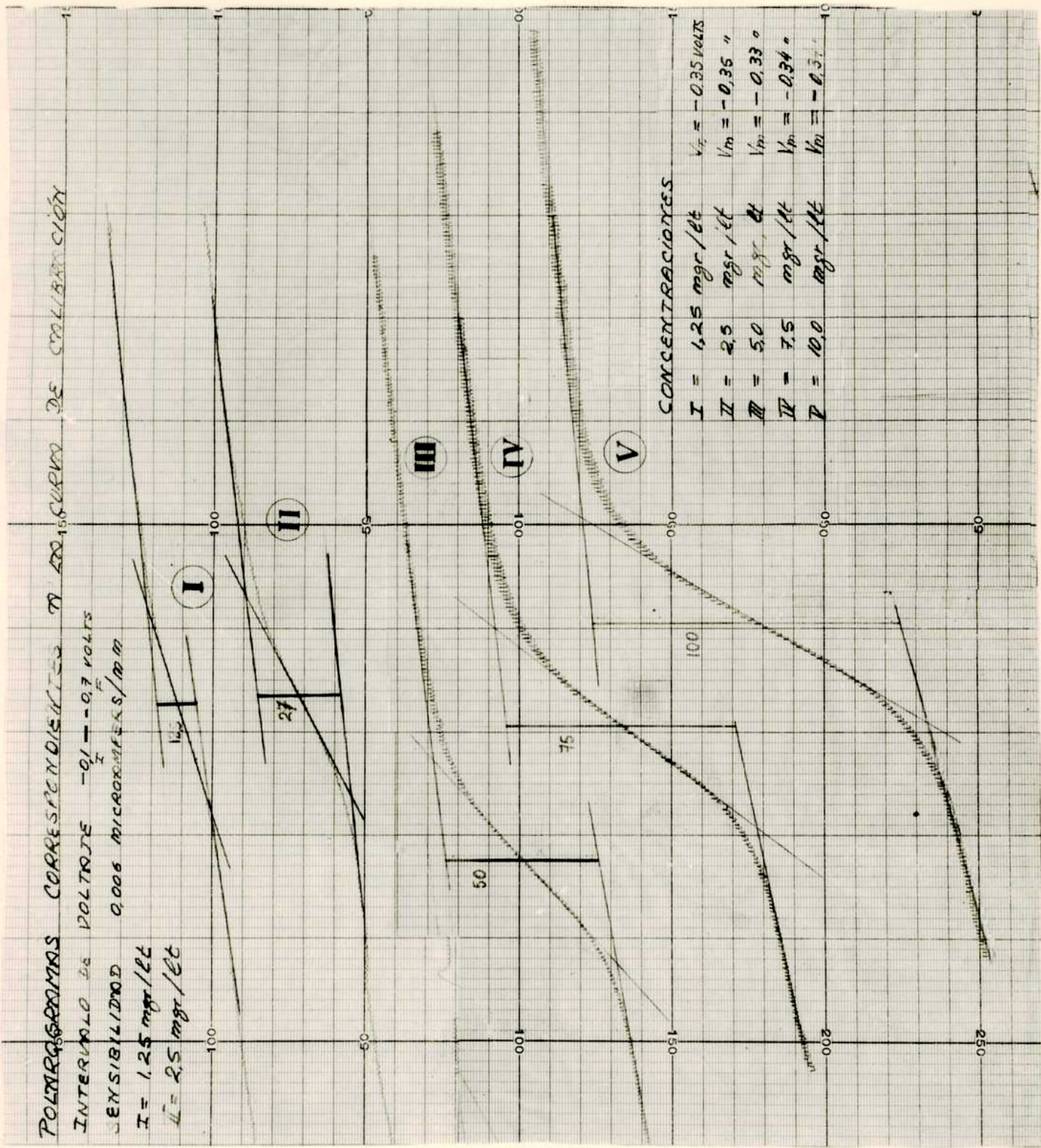
III

IV

V

CONCENTRACIONES

- I = 1.25 mgr/lit  $V_{1/2} = -0.35$  VOLTS
- II = 2.5 mgr/lit  $V_{1/2} = -0.35$  "
- III = 5.0 mgr/lit  $V_{1/2} = -0.33$  "
- IV = 7.5 mgr/lit  $V_{1/2} = -0.34$  "
- V = 10.0 mgr/lit  $V_{1/2} = -0.37$  "



4) Elegimos el intervalo de voltaje conveniente que fué para la mayor parte de los términos de la curva de -0,1 a -0,7 voltios, la sensibilidad apropiada y conectamos en el aparato el dispositivo que permite que este aplique d.c.c. negativas, y trabajamos también con las oscilaciones del galvanómetro impulsadas por un d.c. positivo e igual al del programa utilizado.

CUADRO I.- Valores de  $i_d$  para distintas concentraciones (manteniendo constante t (=3,5 seg/gota), h (=30 cm) y u (2,25 ug/seg)

u (ug/gota seg/1)	Altura de onda mm.	Sensib. $\mu$ amp/mm	$i_d$ promed. $\mu$ amp.		$E = \frac{i_d}{c}$ $\frac{\mu \text{ amp.}}{\text{milimoles/l}}$	$V_m$ voltios
0,5	9	0,004	0,030	0,032	4,33	-0,33
	10		0,032			-0,33
1,25	12,5	0,006	0,075	0,074	3,76	-0,35
	12,5	0,006	0,075			-0,34
	12		0,072			-0,30*
2,5	27,5	0,006	0,155	0,163	4,14	-0,35
	26		0,156			-0,33
	28		0,166			-0,30*
5	50	0,006	0,3	0,3	3,61	-0,33
	50,5		0,303			-0,34
	49,5		0,307			-0,31*
	50		0,3			-0,31*
7,5	75	0,006	0,45	0,45	3,61	-0,34
	75		0,45			-0,34
10	100	0,006	0,6	0,6	3,61	-0,34
	100		0,6			-0,34
12,5	75	0,01	0,75	0,74	3,76	-0,34
	73		0,73			69,34
15	152	0,006	0,912	0,912	3,86	-0,33
	152					
20	121	0,01	1,21	1,21	3,86	-0,35
	121		1,21			-0,32

Como vemos en este cuadro, también hemos tabulado los diferentes valores para  $E$ , siendo el valor promedio  $3,85^{1008} \mu$  amp/mm/milimoles/l.

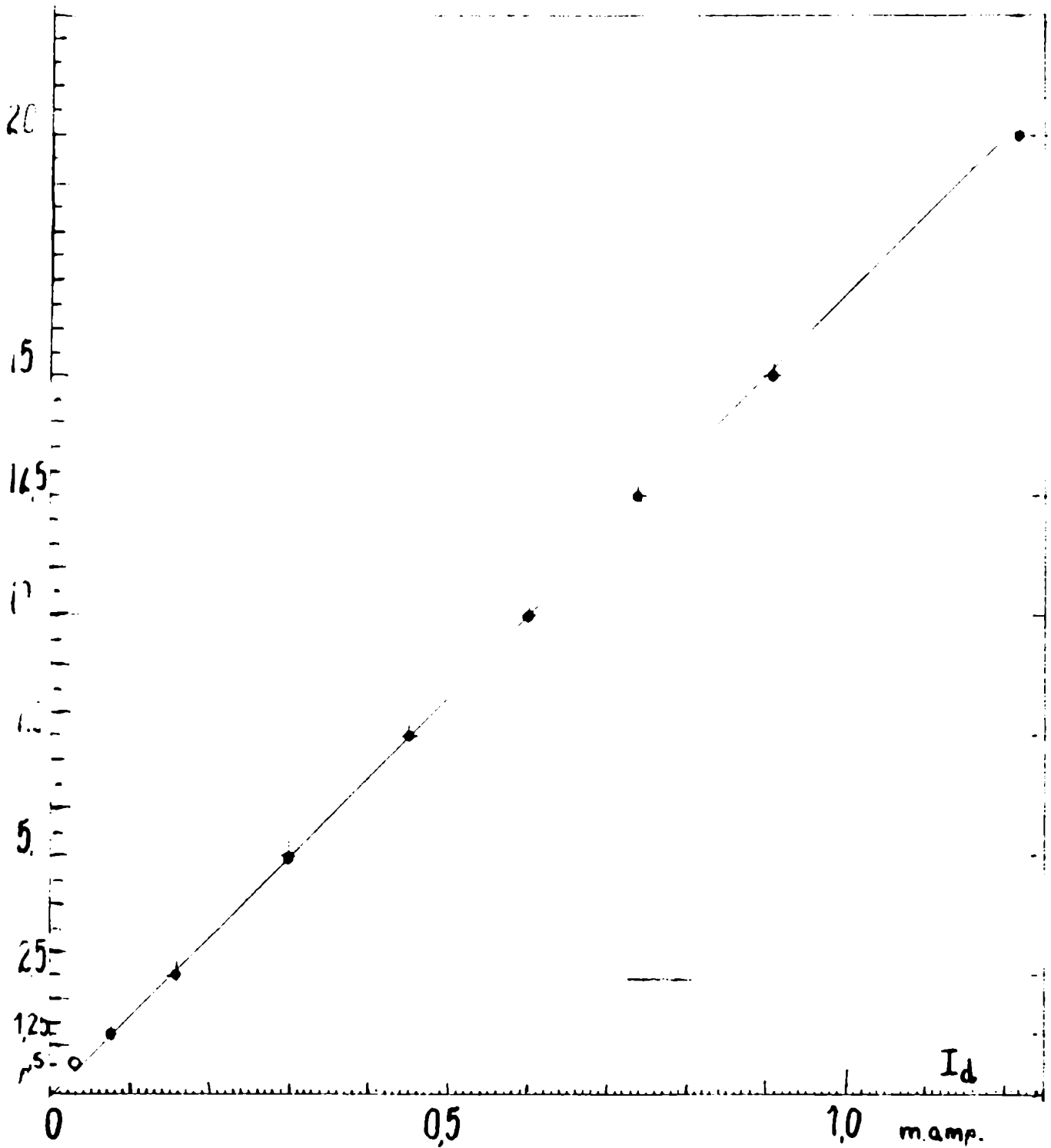
Ya habíamos mencionado en la parte teórica la necesidad de determinar experimentalmente  $K$ . También si usamos los potenciales de media onda y vemos que para las condiciones en que hemos trabajado, este potencial de media onda se mantiene prácticamente constante.

El gráfico obtenido, colocando en abscisas los valores de las concentraciones de disolución y en ordenadas las concentraciones de ión cobre correspondientes, expresadas en mg/l es una recta ( $V_m = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln c$ ), es de  $\pm$  se usó también S.D.M. para eliminar  $\sigma$ .

# Figura 8

10 mm = 0.50

Cu  
mg/lt



10 mm = 0.075 ma

## CURVA DE CALIBRACIÓN

El punto que representa la concentración de 0,5 mg/l  
lo hemos señalado a título de curiosidad



cir, responde a la fórmula teórica:

$$I_d = E \cdot C$$

COMPROBACION DE LA REVERSIBILIDAD DE LA REACCION  
DEL  $Cu(III)_2^+$  A  $Cu^0$  (Hg) EN EL ELECTRODO GOTERO DE MERCURIO  
CON UN POTENCIAL DE  $E = 1/2$  VOLTIO.

La onda que nosotros consideramos en nuestras experiencias, obtenida aumentando o disminuyendo el potencial aplicado es el resultado de una reducción reversible, mediante la transformación de 1 electrón del  $Cu(III)_2^+$  a  $Cu^0$  (Hg) en el electrodo gotero de mercurio.

En la introducción teórica indicamos que la reversibilidad de esta reacción se comprobaba al representarse

$$E_g \text{ en } x \left( \log \frac{i}{i_d - i} \right)$$

se obtenía una recta.

$E_g$  = potencial en cada punto de la onda

$i$  = intensidad en cada punto de la onda

$i_d$  = valor límite de la intensidad

Para hacer esta comprobación tomamos el polarograma VII de la figura N° 8 (ver página 34) y sobre él, consideramos distintos puntos y tabulamos los siguientes datos que figuran en el Cuadro II

CUADRO II.-Prueba de la reversibilidad de la reacción.-

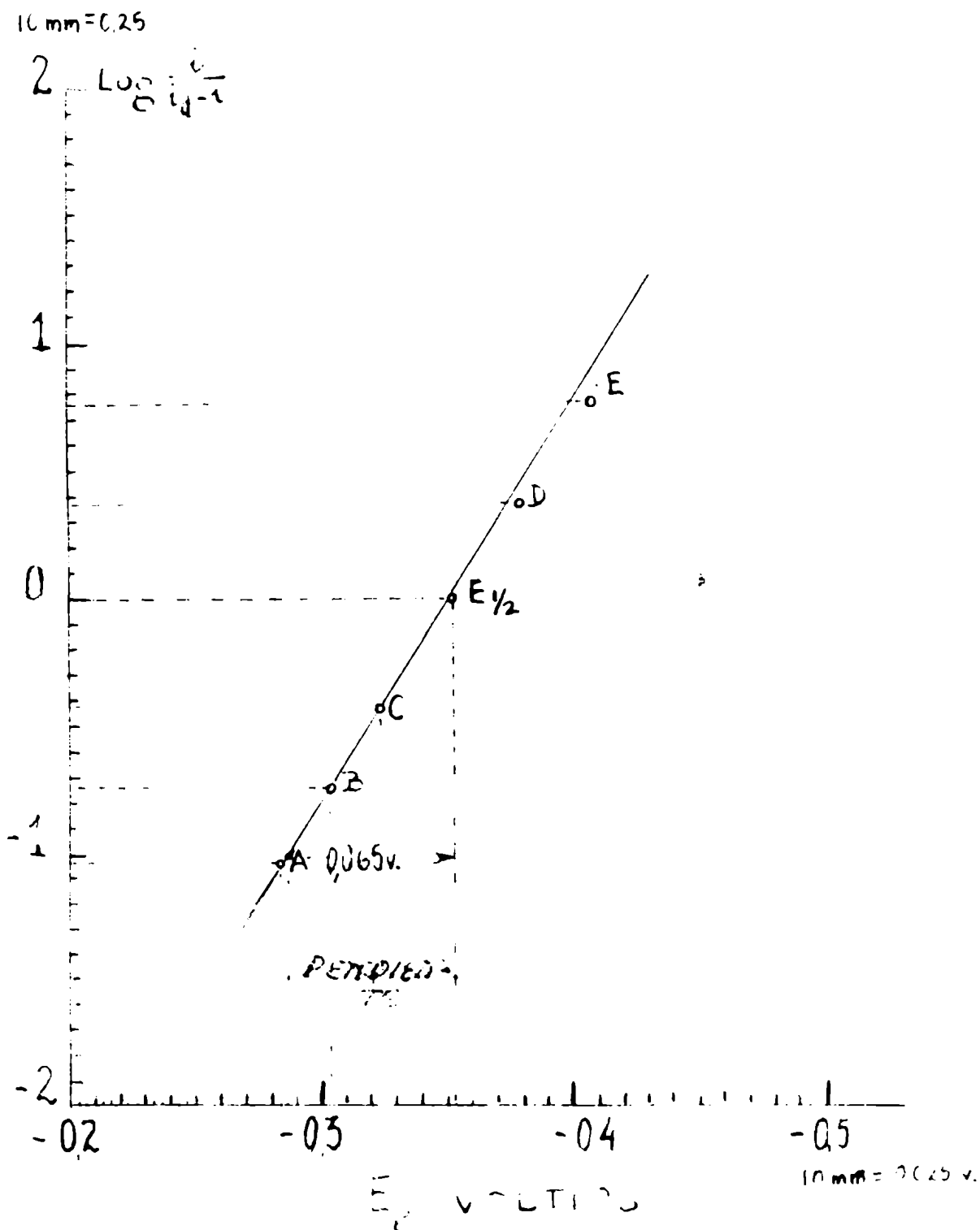
$E$ divisiones	$E$ voltios	$i_{ms}$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\log \frac{i}{i_d - i}$	
Punto A 26	0,282	15,5	113,5	0,093	2,0685	-1,0315
Punto B 29	0,303	19	105	0,180	1,25527	-0,74473
Punto C 32	0,324	34	90	0,377	1,57634	-0,42366
Punto E $1/2$ 36	0,352	62	62	1	0,00000	
Punto D 40,2	0,381	90	34	2,352	0,37144	
Punto F 44	0,402	170	15	5,882	0,76907	

En la primera columna colocamos el potencial de cada punto, expresado en divisiones de papel.

En la segunda columna: con el conocimiento del intervalo de voltaje aplicado y sabiendo que el recorrido de un polarograma equivale a 100 divisiones y que esta 100 divisiones

Fig. 9

# PRUEBA DE LA REVERSIBILIDAD DE LA REACCIÓN



el  
 nes corresponde intervalo en voltios, podemos calcular el número de voltios correspondientes de los datos de la primera columna.

Tercera columna: para cada punto medimos la  $i$  en mA, haciendo la apropiada corrección para la corriente residual.

Cuarta columna: en ella figura la diferencia de  $i_0 - i$  en milímetros.

Quinta columna: tabulamos el cociente  $\frac{i}{i_0 - i}$

Sexta columna: son los logaritmos de los cocientes anteriores.

Hicimos la representación gráfica con estos datos ( $E_{\text{volt}}$  y  $\log \frac{i}{i_0 - i}$ ) y obtuvimos una recta como puede verse en la figura nro 9 luego la reacción es reversible.

Ya dijimos en la parte teórica que de la ecuación

$$E_g = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_0 - i}$$

$\frac{0.0591}{n}$  era la pendiente de la curva  $E_g = f(\log \frac{i}{i_0 - i})$ . La que nosotres determinamos gráficamente es 0,066 que puede aceptarse como un valor experimental de 0,0591 .°.  $n = 1$  que era lo provisto por la teoría.

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Las interferencias en polarografía pueden ser predichas por el estudio de las llamadas "curvas" de potenciales de media onda.

En nuestro caso elegiremos en estas curvas, los iones que se reducen en solución de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  de concentración igual o parecida a la usada por nosotros.

Interferirán los iones cuyos potenciales de reducción sean más positivos que el del cobre, y los iones que a pesar de tener potenciales de reducción más negativos que el del cobre, están muy próximos a él.

En la misma solución base que hemos usado, obtenida mezclando en la proporción de 1 : 2 las siguientes soluciones  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,3 N ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  2,3 N y gelatina 0,01 % se reducen  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  y  $\text{Co}$ .

En solución  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 N ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  1 N se reducen  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$

En solución  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,1 N +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 N se reduce el  $\text{SeO}_3^{--}$  y en solución  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 N +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 N se reduce  $\text{VO}_3^{--}$

Ahora bien, de todos estos iones, los únicos que podrán estar presentes en aguas con  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{V}$ .

Investigaremos como interferencias a los que mencionados y además teniendo en cuenta que no siempre en polarografía una interferencia puede deberse a deposición simultánea, sino que a veces, puede interferir un ión por formación de precipitados, o por otra causa, estudiaremos <sup>también</sup> como interferencia la de los iones más comunes en las aguas (trabajando con aguas muy mineralizadas) y la de los no tan comunes, pero que pueden presentarse en cantidades del orden en que puede encontrarse el cobre.

Parte experimental.-

REACTIVOS:

1) Solución de  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$ ; se pesaron 4,300 gr de  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  y se llevó a 1000 ml con agua bidestilada (libre de cobre). Un ml de esta solución contiene 1 mg de  $\text{Zn}$ .

En la preparación de las soluciones que van a continuación se siguieron las directivas dadas por "Métodos para el análisis de aguas y cloacales de A.S.N."

2) Solución de nitrate de plomo; se pesó 1,00 g de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  P.p.

y se disuelven en agua bidestilada libre de cobre, completando el volumen a 1 litro; provi. acidificación con 1 ml de ácido nítrico. Un ml de esta solución se llevó a 100 ml con agua destilada libre de cobre 1 ml de solución diluida equivale a 0,01 mg Pb.

3) Solución de sulfato manganoso: Se disuelve 0,227 g de permanganato de potasio p.a. en 100 ml de agua bidestilada libre de cobre; se añade 5 ml de ácido sulfúrico (1:1) y se calienta a ebullición. Se agrega lentamente solución de ácido oxálico al 5% hasta que el color rosado desaparezca totalmente; se deja enfriar y se diluye a 1 litro con agua bidestilada, libre de cobre. A partir de esta solución se prepara una diluida llevando 10 ml de la anterior a 100 ml con agua bidestilada. Un mililitro de solución diluida equivale a 0,01 mg Mn.

4) Solución de sulfato férrico: Se pesan 0,7022 g de  $\text{SO}_4\text{Fe}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. y se disuelven en 50 ml de agua bidestilada, libre de cobre. Luego se oxidó con  $\text{Br}_2$  que se elimina por ebullición en medio ácido. (En "Métodos para el análisis de aguas y cloacales" de O.S. se oxida con  $\text{NO}_3\text{K}$ , pero en nuestro caso hubiera sido agregar otra interferencia simultáneamente. Por eso empleamos bromo). Se deja enfriar y se completa el volumen a 1 litro con agua bidestilada. A partir de esta solución se prepara una diluida 10 veces. Un ml de la solución diluida contiene 0,01 mg de Fe.

5) Solución de arseniato de sodio: Se pesan 0,416 g de  $\text{AsO}_4\text{Na}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$  cristal. p.a. y se disuelven en agua bidestilada libre de cobre, completando el volumen a 1 litro. Para los distintos agregados se preparó a partir de ésta, una solución más diluida, llevando 10 ml a 100 ml con agua bidestilada. Un ml de esta solución diluida contiene 0,01 mg de As.

6) Solución de metavanadato de sodio: se pesa 0,361 g de  $\text{VO}_3\text{Na}, 4 \text{H}_2\text{O}$  p.a., se disuelve en agua destilada libre de cobre y se completa el volumen a un litro. Se prepara una solución diluida a partir de la anterior agregando a 10 ml, agua bidestilada libre de cobre hasta llevar el volumen a 100 ml. Un ml de la solución diluida contiene 0,1 mg de V.

Se colocaron en la célula polarográfica la cantidad elegida de ión a ensayar y la de solución patrón de cobre; se completó el volumen a 10 ml y se agregaron 10 ml de solución base, se recorrieron los potenciales correspondientes y se tabularon los resultados como sigue y como el cuadro III.

CUADRO III.-Interferencias de cationes.

Cación ensayado	Con entreción de cación ensayado en 1/20 ml de líquido polarizado	Con agregado en 1/20 ml de líquido polarizado.	Con recuperado en 1/20 ml de liq. polarizado	Diferencia en $\mu$	Error %
Cu	1.000	50	50,9	+0,9	1,8
	2.000	50	50,9	+0,9	1,8
Pb	20	50	51,7	+1,7	3,4
	40	50	53,5	+3,5	7,0
Zn	20	50	51,7	+1,7	3,4
	40	50	50,80	+0,80	1,78
Co	10	30	30	-	-
	20	30	30	-	-
	50	30	30	-	-
	50	50	50	-	-
	100	50	49	-1,	2,0
Sb	10	50	50	-	-
	20	50	57	+7,0	14,0
	40	50	57	+7,0	14,0

En realidad lo que se hizo fué hacer ensayos de recuperación de cantidades de cobre conocidas, pequeñas, para ponerlos en las peores condiciones y cantidades variables de interferencia.

Con respecto a estas últimas nos hemos puesto también en las peores condiciones; hemos agregado cantidades superiores a los límites máximos permitidos en aguas para estos cationes, y nos hemos referido en cuenta por supuesto en nosotros concentrarnos las aguas para la detección



Fig 10

PLATE 401 PRINTED IN U.S.A.

PLATE 411 PRINTED IN U.S.A.

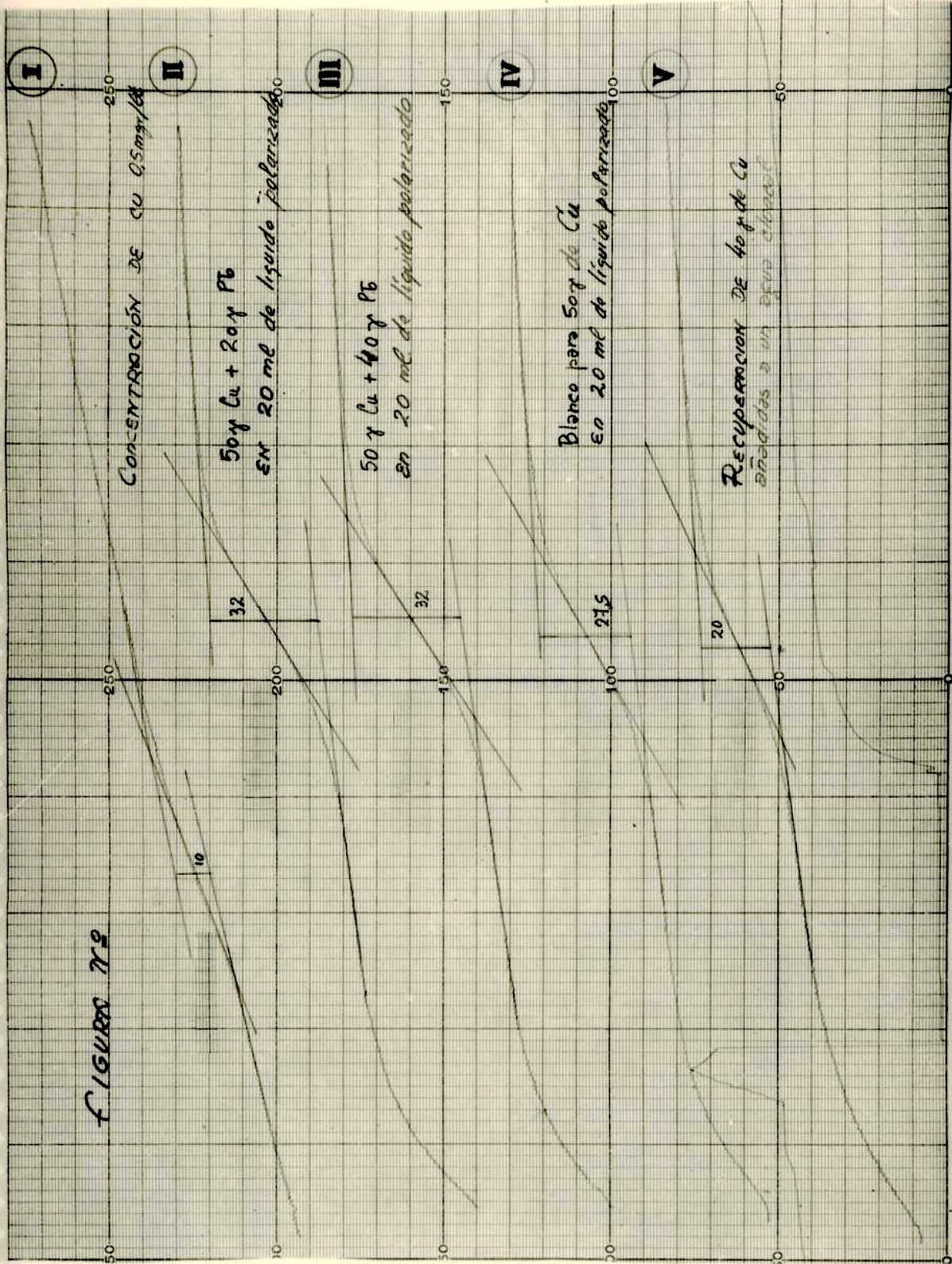


FIGURA No 2

ción polarográfica generalmente cuatro, diez veces o más.

Siempre en todas estas determinaciones antes de estudiar la influencia de un catión determinado se hizo un blanco de la cantidad de cobre utilizada en el ensayo y luego se calculó con una simple regla de tres la cantidad de cobre recuperado correspondiente a la altura de onda obtenida.

En el caso del plomo hemos obtenido valores un poco altos (la causa de esta interferencia la ignoramos), pero el potencial de medición se mantiene prácticamente sin modificar como puede verse en la FIGURA 10. Polarograma n.º 7 III

Sin embargo, para concentraciones de 10 µg/en 20 ml de líquido polarizable, es decir, 0,5 µg de plomo/l, no hay interferencia, luego para el análisis de aguas no habrá problemas. En efecto, si nos colocamos en las peores condiciones, es decir, si el agua problema contenga 0,1 p.p.m. de Pb que es el límite máximo permitido en aguas, y suponemos que los 250 ml que tomamos para el análisis, los llevamos a 25 ml, en estos se tendrán 25 µg de Pb y los 10 ml que llevamos a la célula, 10 µg, es decir, que mediremos una concentración de 10 µg/25 ml de líquido polarizable, que como ya hemos dicho, no da interferencia.

GRUPO DE LA INTERFERENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA

El oxígeno consumido por un agua, o sea el equivalente en oxígeno del  $\text{MnO}_2\text{K}$  consumido por el agua es una medida de la materia orgánica de ese agua.

Los otros para estudiar la influencia de la materia orgánica en nuestro método, trabajamos con agua cloacal, es decir, agua que da un alto valor para el oxígeno consumido. (Para la determinación de este valor que fué de 33,7 mg de  $\text{O}_2$  se siguieron las directivas dadas en "Métodos para el análisis de aguas y cloacales" de O.S. S.)

Se procedió de la siguiente forma:

1) 50 ml de líquido cloacal filtrado por algodón se concentraron a 5 ml; se tomaron 10 cc de los 50 ml y se llevaron a la célula polarográfica; se recorrió el polarograma correspondiente, no obteniéndose onda sensible.

2) Seguimos la misma técnica que en 1), pero destruimos la materi



orgánica con bromo; tampoco en este caso se obtuvo onda medible.

3) Se realizó la recuperación de 40  $\mu$ g de cobre, sobre el agua de local mencionada, obteniéndose buenos resultados. Ver figura 11, por la curva V. Luego podemos decir que prácticamente no hay interferencia por materia orgánica. En otras palabras, hay pocas probabilidades de que en el agua se reduzca alguna sustancia orgánica que interfiera de esta manera la onda del cobre.

Creemos necesario aclarar que en este estudio de interferencias hemos trabajado, usando nitrógeno y sulfato de sodio para eliminar oxígeno. Esto explicaría que los potenciales de media onda fueran distintos que los determinados con los términos de la curva de calibración. En efecto, hemos variado la composición de la solución base y sabemos que sólo se mantiene la constancia del  $V_{1/2}$  para una misma solución base.

#### CONCLUSIONES.-

Se puede dosar el cobre polarográficamente en aguas sin eliminar previamente sustancias que interfirieran y sin destruir materia orgánica, lo cual hace que este método a pesar de su poca sensibilidad, comparado con los colorimétricos, tenga la ventaja de la gran especificidad conseguida.

—00000—

(\*)4) Se realizó la recuperación de 40  $\mu$ g de cobre sobre la misma muestra de agua, pero destruyendo previamente con bromo la materia orgánica. Los resultados obtenidos son coincidentes con 3).

METODO PARA DETERMINACION POLAROGRAFICA DEL COBRE EN AGUASObjetivos:

a) Elución base: la misma empleada para la construcción de la curva de calibración, y para el estudio de las interferencias.

b) ácido clorhídrico libre de cobre: en un recipiente de vidrio y se le agregó gota a gota ácido sulfúrico concentrado, sobre igual volumen de ácido clorhídrico concentrado. El ácido clorhídrico desprendido se recogió sobre agua bidestilada, ~~asimismo~~ con hielo

Técnica analítica resumida:

100 o 250 ml de agua a analizar medidos con precisión alaredo, se colocaron en un vaso de precipitación, se acidificó con unas gotas de ácido clorhídrico libre de cobre, y se concentró sobre plancha hasta un volumen adecuado, de tal manera de poder llevarlo a 25 o 50 ml, se fr. el caso.

En algunos casos se concentró cuatro veces (de 250 a 50), y en otros, diez veces (de 250 a 25 ml), según las sensibilidades deseadas y por supuesto teniendo en cuenta las limitaciones que impone el valor del residuo sólido <sup>para</sup> evitar molestias por precipitaciones colina

El líquido concentrado se trasvase a un matraz alaredo (de 50 o 25 ml, según el caso). Se lava el vaso con agua o destilada libre de cobre, y los líquidos del lavado se incorporan al matraz. De este líquido, una vez que hubiésemos exactamente, se toman 1. ml, se colocan en la célula polarográfica, se agre un 10 ml de la solución base, se introduce el electrodo gotero de mercurio y hace pasar nítrógeno gaseoso durante 10 minutos (previo al agregado de algo de sulfato de sodio por un pu dijimos una a veces el nítrógeno tenía una cantidad grande de oxígeno)

Luego se interrumpe la corriente gaseosa y se registran los polarogramas, entre 0 y -0,6 voltios, y a sensibilidades de 0,004 y 0,003  $\mu$  amp/mm, puesto que las cantidades de cobre que pueden presentarse en aguas son muy pequeñas.

La altura de cada encontrada en cada caso, multiplicada por la sensibilidad nos da el valor de  $i_d$  correspondiente; luego buscamos el valor de  $C$  en la curva de calibración, y teniendo en cuenta lo que se h

concentrado, calculamos el tenor de cobre en mg/l.

Confiabilidad del método.-

Los errores porcentuales positivos las alturas que no son valores de 7 para una confiabilidad del galvanómetro de 0,5 para/mm. Para una altura de 1 y una confiabilidad se dice que  $i_d = 0,06$  N/m<sup>2</sup>, y si en el  $i_d$  se compare a la curva de calibración la correspondiente concentración de cobre de 1 mg/l en el líquido que se polariza. La menor concentración de cobre que se puede tener por este método sería 1 mg/l de líquido que se polariza. Que el error porcentual en la construcción es de más o menos 1, esta certeza nada cambiará con el error porcentual del  $i_d$ .

Se tiene como indicio que Tammann y Lanson (30) aseguran que para el cobre en solución amoniacal y en cloruro de sodio de la misma concentración que la que nosotros utilizamos, no se cumple la relación lineal entre  $i_d$  y  $C$  a bajas concentraciones.

Strehl y Lingane (31) refiriéndose a los autores precedidos, aseguran para el  $i_d$  en un medio, concentración de cobre tan pequeñas como 0,02 milimoles/l.

Los datos parecen indicar que para una concentración de 0,3157 milimoles/l de líquido que se polariza, y obtenido con total exactitud por el valor de  $\frac{dI}{dC}$  obtenido para esta concentración, es del mismo orden que los que se obtienen a concentraciones mayores.

Se dice que la  $K$  correspondiente a una concentración de 0,3157 milimoles/l líquido que se polariza se acerca de los valores correspondientes a concentraciones mayores, de donde la desviación muy grande por el punto correspondiente a la curva de calibración. Sin embargo a pesar de esto y de la incertidumbre que significa hacer construcciones de confiabilidades tan grandes como las empleadas para medir dichas concentraciones, hemos obtenido datos comparables, para dichas medidas. Uno de los polarogramas correspondientes puede verse en la figura n<sup>o</sup> 10.

**10 Polarograma n<sup>o</sup> 1**

Se tiene también una concentración de 1 mg/l de líquido que se polariza, que el agua que ha sido constricta cuatro veces, la concentración del agua original será de 0,5 mg/l y si el agua hubiera sido con-

centrada diez veces (que es lo que generalmente hacemos), la concentración de la misma coria de 0,2 mg/l.

Es decir, que de acuerdo a las concentraciones que hacemos, las menores cantidades de cobre que podemos detectar en agua son de 0,5 mg/l y 0,2 mg/l.

Esta sensibilidad es baja, pero creemos que alcanza para los requerimientos prácticos. Ya dijimos en la introducción teórica que el límite mínimo permitido para cobre en aguas por Obras Sanitarias de la Nación es de 1 mg/l. También indicamos en la introducción que lo que se necesitaba era un método de control para no exceder esa cantidad, sobre todo en verano, cuando se inyecta sulfato de cobre al agua, y nosotros pensamos que este método satisface esa necesidad, pues es alta entre específico, rápido, sencillo y de suficiente sensibilidad.

Ahora cabría la pregunta, si este método se puede emplear sobre el agua tal cual, sin concentrar, o no; la contestación es afirmativa, siempre que el agua tenga como mínimo el límite mínimo permitido de cobre o sea 1 mg/l, para dar una concentración de 0,5 mg/l de líquido que se polariza, que a pesar de que como ya vimos, no se puede asegurar la exactitud de esta medida, creemos que el haber hecho varias determinaciones con resultados concordantes, es suficiente respaldo para un análisis que nosotros tomaríamos solamente como guía.

#### Recuperación de cantidades pequeñas de cobre en agua muy mineralizada.-

Se trabajó con un agua de Coiza de alto residuo, sin concentrar porque sino interferiría dicho residuo. El valor de dicho residuo es excepcionalmente alto (352%) y aproximadamente (70) veces mayor que el contenido de un agua natural bastante mineralizada, de manera que el trabajar sobre la muestra tal cual, el valor de la concentración salina ya representaría un caso máximo de interferencia.

#### Técnica usada.-

10 cc de la solución patrón de Cu (2 cc = 10 $\mu$ ) llevaron a la celda, se le agregan con 50 cc de agua de Coiza, y se agregaron 50 cc de solución base y del total se tomaron 20 cc que llevaron a la celda polarográfica.

Los resultados se tabularon en el cuadro nro IV.

IV.-Recuperación de cantidades conocidas de cobre en aguas muy mineralizadas.-

Muestra de agua	Contenido en Cu mg/l	Cu agregado mg/l	Cu determinado mg/l	$\Delta$ mg/l
Media	0	2	2,2	0,2
id	0	2	2	-

Estos resultados probarían que no hay interferencia cuando el agua es muy mineralizada.

Recuperación de cantidades conocidas de cobre en aguas al final de el proceso previo de concentración.

CUADRO V.-Recuperación de cantidades de cobre conocidas en aguas, previa concentración.

Muestra de agua ensayada	Contenido en Cu mg/l	Cu agregado a la muestra original previa concent. mg/l	Cu determinado mg/l	$\Delta$ mg/l
Fila de del Club C.F.N.	0	1,25	1,22	-0,03
	0	0,50	0,42	-0,08
Murucuyú Jose de Balde de Juan Vargas	0	1,25	1,22	-0,03
osrosa (con materia orgánica)	0	1,25	1,10	-0,08
	0	0,5	0,4	-0,1

Los resultados de los cuadros IV y V son bastante aceptables y aconsejarían este método polarográfico como un procedimiento rápido, sencillo y preciso de determinación de cobre en aguas.

Determinación del contenido en cobre de algunas aguas minerales.-

Después de haber que cuando hemos tenido una altura menor de 20 mm para 0,003 de sensibilidad, que dijimos, era la mínima que podíamos asegurar con exactitud, hemos realizado la medida corroborando los da-

tos, concentrando más. Pero son los resultados que figuran en la última columna; resultados que no tienen ningún valor desde el punto de vista práctico.

CUADRO VI. - Determinación de cobre en aguas naturales y de consumo. - (Se concentró de 250 a 25 cc), salvo muestra (\*\*)

Provincia o territorio	Lugar de extracción	Origen	Cu determinado en mg/l	
RIO JULIO	San Carlos de Bariloche. Albarracín	Superfíc.	< 0,2	0,16
	San Carlos de Bariloche. Arroyo Iríco, en la toma.	Superfíc.	< 0,2	-
	Río Cuarto. Casa administración	Superfíc.	< 0,2	-
	Alta Gracia. Río Anisacate Toma	Superfíc.	< 0,2	-
	Alta Gracia Decantada	Superficial	< 0,2	-
COMODORA	Alta Gracia Filtrada	Superficial	< 0,2	-
	Alta Gracia Casa administración	Superfíc.	< 0,2	0,1
	Villa Tría. (*) San Francisco Toma acueducto	Superfíc.	< 0,2	0,12
	San Francisco Tanque de reserva	Superfíc. consumo	< 0,2	-
CAHUILCO DEZ. S. J. J.	Pincina	Fozo. Subterránea	< 0,2	0,1
BELMONTE AL.	Ramos Mejía	Superfíc.	< 0,2	-
CAPITAL FEDERAL (*)	-	Superfíc. consumo	< 0,2	-

(\*) Con esta agua se realizó una recuperación, cuyo resultado puede verse en el cuadro VII.

(\*\*) Este resultado lo hemos obtenido concentrando de 500 a 25 cc

Hemos repetido la determinación, pero concentrando 1000 a 25 ml, y se obtuvo para el agua de consumo de la Ciudad de Buenos Aires una concentración de cobre de 0,03 ng/l.

Colorimétricamente se halló para la misma agua una concentración de 0,02 ng/l. Para hacer esta determinación, se usó el método del dietiliditiocarbamato sódico, procedimiento del cual hemos hablado en la introducción teórica. Hemos acudido siempre a este método, cuando se trató de corroborar alguno de los datos obtenidos polarográficamente.

CUADRO VII. - Recuperación de cobre en agua natural. -

Muestra ensayada	Contenido en Cu ng/l	Cu agregado ng/l	Cu determinado ng/l	$\Delta$ ng/l
Toma acueducto. Villa María San Francisco	0,12	0,4	0,54	0,02

Técnica seguida para la determinación colorimétrica. -

Es la que figura en "Métodos para el análisis de aguas y cloacas" de O.S.N en la determinación colorimétrica del cobre por el método del dietiliditiocarbamato.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA ADSORCION DEL SULFATO DE COBRE POR EL COAGULO ALUMINO-FERRICO FORMADO EN EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS

Es ampliamente conocido el hecho que el sulfato de cobre es un poderoso alguicida. Al agua destinada al consumo de la Ciudad de Buenos Aires se le agrega sulfato de cobre en verano, pues en esta estación la cantidad de algas es mayor, y éstas segregan sustancias que comunican mal gusto al agua. El sulfato de cobre mata las algas.

Se presenta el problema de conocer que cantidad de sulfato de cobre puede agregarse al agua con la certeza de no exceder el límite de seguridad establecido. (El término "seguridad" es aplicado inadecuadamente en este caso, pues prácticamente no existe toxicidad aún para cantidades relativamente grandes: sólo existe una limitación impuesta por el gusto que adquiere un agua cuando contiene más de 1 p.p.m.). En otras palabras, no se debe pensar, cuando se inyecta sulfato de cobre al agua, de 1 p.p.m., por que eliminaríamos una causa de mal gusto - las algas - y agregaríamos otra - el cobre -

Sin embargo podemos agregar al agua cruda, una cantidad mayor de 1 p.p.m. que dé la seguridad de la total eliminación de las algas. Esto lo podremos hacer teniendo en cuenta que algo del cobre queda retenido en el coágulo alúminoférrico formado en el tratamiento corriente de las aguas con sulfato alúminoférrico, y en consecuencia, en el agua lista para la distribución quedará una cantidad de cobre que no sobrepasará del límite fijado.

El problema de la adsorción que nos hemos planteado es el siguiente: ¿qué cantidad de cobre se puede añadir al agua cruda para que teniendo en cuenta la adsorción por el coágulo alúminoférrico, el agua tratada no contenga más de 1 p.p.m.? Es decir, ¿qué porcentaje se absorbe?

Nosotros hemos realizado muchas experiencias que citaremos a continuación y hacemos notar que esta parte del trabajo podría ser la inicial de otro, en que se estudiará a fondo este asunto, teniendo



en cuenta los muchos factores que rigen todo fenómeno de adsorción.

Hemos consultado la literatura del caso, encontrando varios trabajos relacionados con dicho problema. Sobre todo, los realizados por Brockman quien (60) (61) y (62) ha estudiado sucesivamente este problema con todos los coagulantes utilizados en el tratamiento de aguas por orden cronológico: alumbre, aluminato sódico, "copperas", etc.

Técnicas usadas en otras experiencias.

1) A un litro de agua natural (directamente del río) se le agregó 1 p.p.m. (ó 2 p.p.m.) de cobre. A continuación se lo trató con la dosis de coagulante correspondiente al día en que se realizó la experiencia. (La cantidad de coagulante depende de la alcalinidad del agua del río, y esta alcalinidad está sujeta a fluctuaciones, de manera que no siempre se añade la misma cantidad de coagulante.) Generalmente se agregan de 50 a 60 p.p.m. de coagulante.

2) Se agitó mecánicamente, usando agitadores de vidrio durante diez minutos.

3) Se dejó decantar otros diez minutos, y se separó el líquido sobrenadante.

4) Se filtró a continuación, teniendo así un agua similar al "agua tratada" provista por el Establecimiento en verano, cuando se inyecta sulfato de cobre.

5) Se procedió a determinar polarográficamente el cobre, previa 1 concentración del agua cuatro veces (200 a 50 ml.)

6) Se tabularon los resultados para agregados de 1 p.p.m. y 2 p.p.m. de cobre.

Como vemos más o menos aproximadamente el 70% del sulfato de cobre es retenido en el coágulo, de manera que se podrá agregar una cantidad mayor de 1 p.p.m. al agua cruda sin correr el peligro que quede esta cantidad en el agua tratada.

Estas experiencias, en consecuencia, a pesar de no ser rigurosamente correctas, nos aseguran que podemos agregar al agua cerca de 2 p.p.m., sin ningún peligro.

Decimos que no son rigurosamente exactas porque nosotros como hemos hecho estas experiencias en diferentes días hemos utilizado muestras

tras de agua tomada del río, en el mismo día que hicimos la experiencia, y cómo el agua del río, está sujeta a variaciones en cuanto a alcalinidad, composición química, etc., entonces debía haber trabajado con un mismo agua, para asegurar la exactitud de los datos que rigen la absorción. Pero, con todo, no dejé de ser una guía para la interpretación de resultados, sobre todo al agregar.

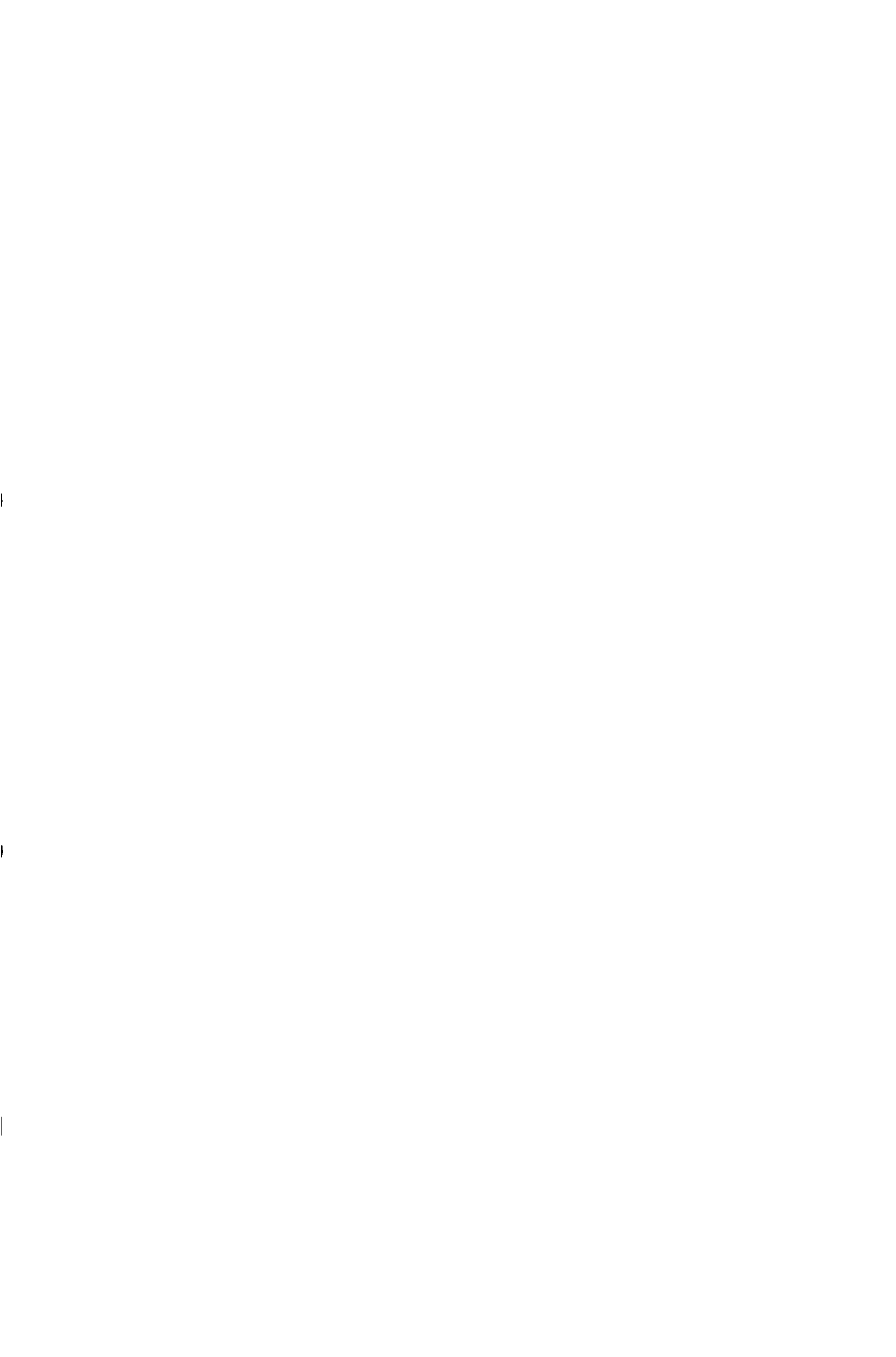
CAPÍTULO VIII.- Absorción del cobre por el coágulo alúminoférrico formado en el tratamiento de las aguas.

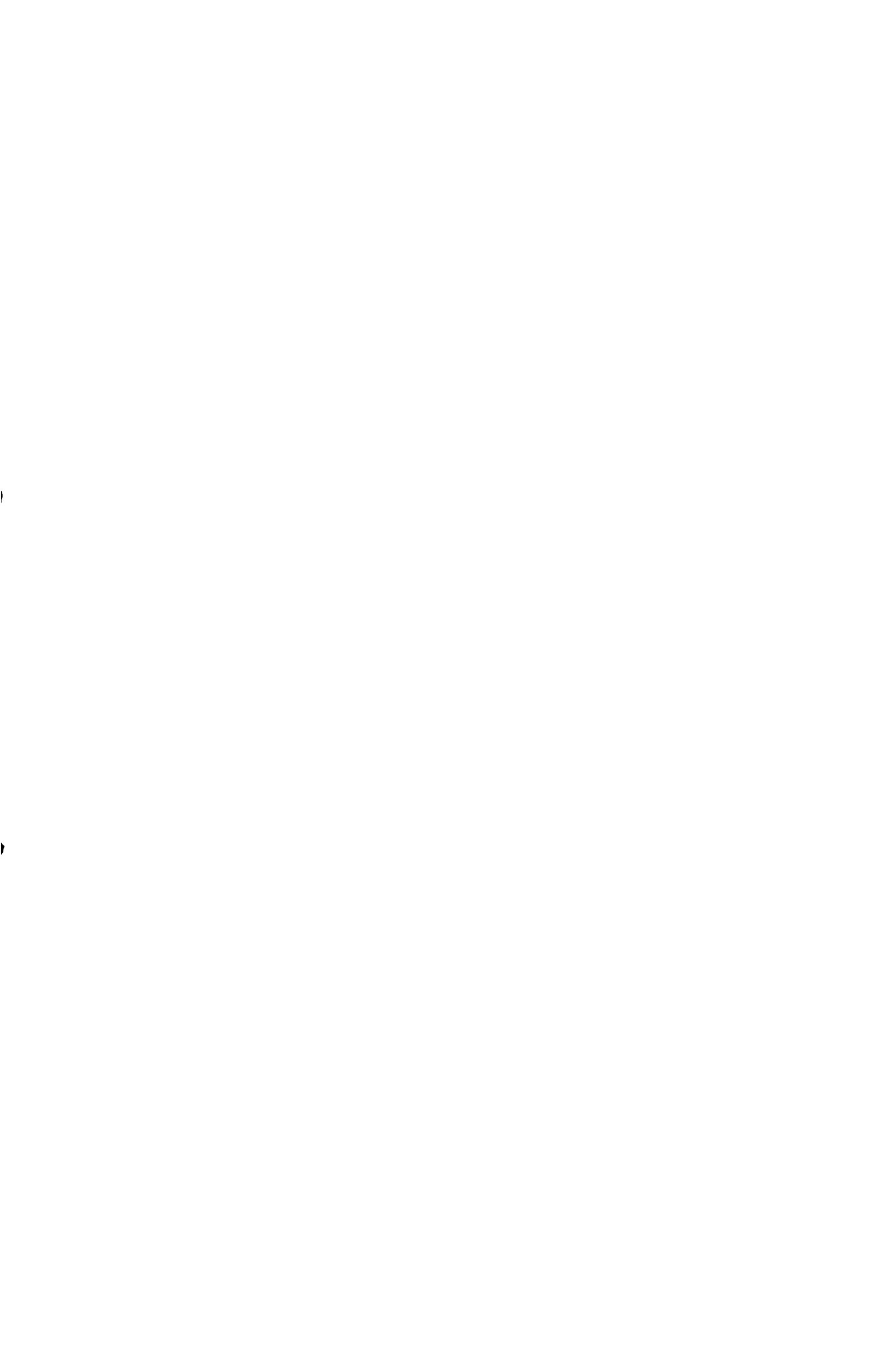
Cantidad de coagulante agregado	Cu agregado al agua cruda	Cu recuperado en el agua tratada y filtrada	Cantidad de cobre retenido en el coágulo
P.P.M.	mg/l	mg/l	%
50	1	0,25	75
	1	0,34	66
	1	0,50	70
	1	0,50	70
	1	0,25	75
60	1	0,28	72
	1	0,36	64
	2	0,68	69
	2	0,80	60
	2	0,70	65
80	2	0,65	67

Estos datos también fueron comprobados colorimétricamente. Los resultados se ponen a continuación.

CAPÍTULO IX.- Absorción del cobre por el coágulo alúminoférrico formado en el tratamiento de las aguas. Determinación colorimétrica.

Cu agregado al agua cruda	Cu recuperado en el agua tratada y filtrada	Cantidad retenida
P.P.M.	P.P.M.	%
1	0,2	80
1	0,25	75
2	0,7	65
2	0,7	65





Se encará la posibilidad de un método polarográfico para la determinación de cobre en aguas, en forma conjunta con el zinc.

El trabajo realizado comprende:

Parte teórica:

a) Revisión bibliográfica de los trabajos realizados sobre la importancia higiénica del cobre, comprendiendo su acción fisiológica, su posibilidad de presencia en alimentos, límites tolerables por los organismos y efecto de su ingestión prolongada, llegándose a la conclusión de su no toxicidad

b) Revisión de los límites sucesivos impuestos para su presencia en aguas, hasta el valor actual, adoptado en nuestro país, de 1 parte por millón, el que responde más bien a exigencias de gusto que higiénicas.

c) Revisión bibliográfica de los métodos propuestos para la determinación de cobre en aguas. Discusión de los mismos.

d) Fundamentos teóricos del método polarográfico que se aplicó, y en particular el comportamiento polarográfico del cobre complejoado.

Parte práctica:

a) Adopción de una solución base para la determinación polarográfica del cobre: se utilizó la solución de  $ClH_2$  2,3N,  $ClH_2$  2,3 N y gelatina al 0,2% que sirve para la determinación de zinc.

Selección de una de las dos ondas del cobre en ese medio, para ser utilizada en la determinación.

b) Construcción de la curva

$$I_d = r (C_{Cu})$$

Determinación experimental del valor de

$$r = \frac{I_d}{C} \quad \frac{\text{Microamp. litro}}{\text{milimols.}}$$

valor obtenido igual a  $3,85 \pm 0,08$

Valor experimental del potencial de media onda

$$-0,34 \text{ voltios } \pm 0,007$$

c) Determinación experimental de la reversibilidad de la reacción y cálculo de la transferencia electrónica n, mediante uno cualquiera de los polarogramas utilizados para la construcción de la curva de

calibración(b)

d) Estudio de las interferencias (predichas algunas por el estudio de las tablas de potenciales de media onda): Mn, Pb, Zn, Fe, As, V y cationes más comunes en aguas (Utilizando para esto aguas excesivamente mineralizadas) y materia orgánica, llegando a la conclusión que se puede dosar polarográficamente cobre en aguas, sin eliminar antes cationes que molestan y materia orgánica.

e) Aplicación al análisis de aguas naturales. Descripción de la técnica seguida. Discusión de la sensibilidad que se alcanzó:

1 mg/l

en el líquido que se polariza con una imposición de  $\pm 10\%$ . Comparación de esta sensibilidad con la obtenida por Tambeissen y Massen y Kolthoff y Langens, para la determinación del cobre en el medio mencionado.

El límite de determinación en aguas puede variarse con las concentraciones utilizadas tomando 250 ml, llevados a 25 ml (que es lo que generalmente se hizo). El límite alcanzado es de 0,2 mg/l

f) Aplicación práctica del método en la determinación del porcentaje de cobre adsorbido por el coágulo aluminio-férrico, cuando se procede a tratar con sulfato de cobre las aguas en una planta de purificación, con el objeto de eliminar algas. Este porcentaje alcanza a más o menos 70% del cobre agregado.

—oOo—

Nota.—La especificidad del método ha sido controlada en varios casos por determinaciones colorimétricas.



BIBLIOGRAPHIA

- (1) Dale, Frank E. - Water Works Eng. Vol 25:84-9, 139-41, 156-9, 117-9, 207-8, 240-3, 261-8 (1942)
- (2) Thiemann Gartner - Handbuch und Beurtheilung der Untersuchung des Wasser. Braunschweig (1895)
- (3) Gautier - Le cuivre et le plomb. Paris (1883)
- (4) Galippe - Compt. Rend. Vol 64:718
- (5) Robert - Lehrbuch der Intoxicationen
- (6) Galippe - Jour. de Pharm. et Chimie. Vol 23:298
- (7) Du Boulin - Jour. de Pharm. et Chimie. Vol 5:189
- (8) Millerberger, Hofmeister - Archiv für wissenschaftl. u. prakt. Thier Leilkunde Vol 9:325 (1883)
- (9) Moore and Kellerman - U.S. Dept. Agr. Bur. Plant Industry Bull. 64
- (10) Hegan Sidney - J. Am. Water Works Assoc. Vol 30; 242-64 (1938)
- (11) Mitchell and Hamilton - III Agr. Sta. 48th Ann Report (1935)
- (12) Schneider - Wisconsin Exp. Sta. Bull. 410
- (13) G.A. Ehrenfest. - Am. Jour. Pub. Health. Vol 19 (1929)
- (14) Schultze and Ehrenfest - J. Biol. Chem. Vol 102 (1933)
- (15) R.T. Connor - Jour. Ind. Eng. Chem. Vol 33 (1941)
- (16) Radolf's W. - Water Works and Sewerage Vol 17 (1940)
- (17) Moore and Kellerman - Bull 70. Bur. Plant Ind. U.S. Dept. Agr (1905)
- (18) Bronsted y Verino - I. Inst. Quimic. 66: 800-17 (32) 1940
- (19) Wilkinson y Wilson G.H. - Analyst 66: 325-7 (1941)
- (20) Sartoroli - R. n. Chim. Applicata 31: 199-62 (1942)
- (21) Thomas Thomas - Water and Water Engineer. 44: 115-120 (1942)
- (22) Leibov S.H. - Lab. Prakt. (C. S. S. R.) 19: 21-3 (1940)
- (23) H. Arnold - Metropolitan Water Board 31. nd. Ann. Rep. of the Result. of the Chem. and Bact. exam. of the London Waters for the twelve months ended 31 st December 1917
- (24) Haddock and Evers - Analyst 57 (1495) (1932)
- (25) Reinaldo Spitzner - Ins. Biol. pesquisas tecn. Brazil (1946)
- (26) Sobuleva M - Gigiena ; Sanit 11 N°6; 29-33 (1946)
- (27) Galtsoff S. Paul - Zoology 263 (1943)
- (28) Daniels E.B. - "Colorimetric determination of traces of metals. 19
- (29) Abrahamozik - Mikrochemie 25: 220-21 (1936)
- (30) Trochakov K, Riffart H y Haberstock - Z. Untersuch. Lebensmittel. 74: 155-6

- (31) Van Dick G.P. - Pharm Weekblad, 77:842-60 (1940) Chem. Abstr. II:2418
- (32) Kazuo Karada - Bull. Chem. Soc. Japan 15:439-41 (1940)
- (33) Ksenikov A.A. - Trudy Vsesoyuznogo Nauchno-Issled. Inst. 2:573-84 (1941)
- (34) Kurita Kazuo - Bull. Chem. Soc. Japan 16:69-74 (1941)
- (35) Heller H., Sühler G., Machok I - Mikrochemie 23:71-115 (1937)
- (36) Kolthoff - J. Am. Chem. Soc. 52:2, 232 (1930)
- (37) Clarje y Jones - Analyst 54:33 (1929)
- (38) Snell F.S. y Snell G.I. "Colorimetric methods of analysis Vol I. New York, pag 159 (1939)
- (39) Kleinmann Hans and Klinko Joachim - Arch. Path. Anat. 275-422 (1930)
- (40) Czerny - Wasser 8 Pt 1; 163-8 (1934)
- (41) Fiehl M.L. - Sewage Works 20:62-37 (1941)
- (42) Golse I. - Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux 1 N°30, 36 (1933)
- (43) Kolthoff y Lingane "Polarography" 1941, pag 4-12
- (44) Catálogo de la Casa Sargent
- (45) Kolthoff y Lingane "Polarography" pag 40 y 41 (1941)
- (46) Ib. pag 68-70
- (47) Heyrovsky - J. Actualites Scientifiques et Industr. N°30 (193)
- (48) Kolthoff y Lingane "Polarography", pag 307 (1941)
- (49) Ib. pag 170-77
- (50) Ib. pag 161-163
- (51) Ib. pag 178-79
- (52) Ib. pag 257-61
- (53) Fiehl M.L. Analytical Chemistry Vol 25 N°10 (1940)
- (54) Kolthoff y Lingane - Science 92:153 (1940)
- (55) Sargent S.H. and Co - Scientific apparatus and methods published quarterly by... Office
- (56) Angran A.S. Soc. Chem. Ind. 60:116 (1941)
- (57) Polarographic and spectrographic analysis of high purity Sn and Sn alloys for die casting 1941-1944 London: His Majesty's Stationery Office
- (58) Sargent S.H. Co - Scientific Laboratory equipment and chemicals (1947)
- (59) Citados por Kolthoff y Lingane pag 270
- (60) Brockman C - Journ of Amer. Water Works Ass. V 26 (1934)
- (61) Brockman C - Ind. Eng. Chem - (1935)
- (62) Brockman C - Ind. Eng. Chem. 31:289 (1939)



# I O P N S A

## INDICE

REVISION BIBLIOGRAFICA

IMPORTANCIA higienica del cobre en aguas Pag I  
 metodos de determinacion " 6

FUNDAMENTOS TEORICOS DEL METODO POLAROGRAFICO " 14

MAXIMAS..... " 19

Problema del oxigeno disuelto..... " 20.-

Estudio de la reaccion  $Cu(H_2O)_2 + Ag + I^- \rightarrow Cu(I) + I_2$ ..... " 20.-

Analisis de la onda elegida..... " 23.-

### PARTE PRACTICA

Calibración del electrodo gotero. construcción de la curva como pendiente..... " 25.-

electivos y reactivos..... " 25.-

solución patrón de cobre..... " 25.-

solución base..... " 25.-

nitrogeno gaseoso en cilindro..... " 26.-

mercurio metálico..... " 27.-

células electrolíticas y electrodo..... " 29.-

potarógrafo..... " 30.-

influencia de la vibración..... " 30.-

influencia de las corrientes erráticas..... " 31.-

calibración del electrodo gotero..... " 32.-

construcción de la curva..... " 33.-

construcción gráfica de la curva de calibración..... " 33.-

construcción para el cálculo de potencial de m.o..... " 34.-

técnica operativa seguida en la construcción de la curva..... " 34.-

verificación experimental de la reversibilidad de la reaccion..... " 36.-

estudio de las intererencias..... " 38.-

parte experimental reactivos..... " 38.-

técnicas operativas..... " 39.-

estudio intererencia cianuro cádmico..... " 41.-

método para la determinación polarográfica del cobre en agua..... " 43.-

reactivos..... " 43.-

técnica operativa..... " 43.-

en toxicidad del arsénico..... " 44.-

separación cuantitativa de cobre en aguas..... " 45.-

técnicas seguidas..... " 46.-

determinación de cobre en aguas naturales y de consumo..... " 46.-

determinación experimental de la absorción del sulfato de cobre por el coágulo de hidróxido de hierro en el tratamiento de las aguas..... " 49.-

técnica seguida..... " 50.-

datos analíticos..... " 50.-

### REVISION Y VERIFICACION

parte teórica..... " 53.-

parte práctica..... " 53.-

### REVISION

construcción de la curva..... " 55.-

---o---o---o---

*José Pérez*

*José de Fuen*