

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de Zn por el método de la ditizona

Armándola, Haydée Virginia

1951

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Armándola, Haydée Virginia. (1951). Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de Zn por el método de la ditizona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0671_Armandola.pdf

Cita tipo Chicago:

Armándola, Haydée Virginia. "Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de Zn por el método de la ditizona". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0671_Armandola.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TRABAJO DE TESIS

para optar al título de D^{ra} en Química efectuado por

Haydée Virginia Armándola

DETERMINACION COLORIMETRICA DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE Zn POR

EL METODO DE LA DITIZONA

1951

— • —

Tesis: 671

FCEPBA

A LOS DIOS

FOFABA

Es para mí un grato deber hacer llegar mi más sincero agradecimiento al Dr José Bach, quien me acompañó en la realización de este trabajo.

Agradezco así mismo al Dr Rogelio Trelles el haberme facilitado lugar y medios necesarios para su realización, haciendo extensivo mi reconocimiento a todos aquéllos que en una u otra forma colaboraron para su feliz conclusión.

PLAN DE TRABAJO

I PARTE : GENERALIDADES

1° IMPORTANCIA HIGIENICA DEL Zn.

2° REVISION DE METODOS PARA LA DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE Zn:

1°) Métodos gravimétricos.

2°) Métodos nefelométricos.

3°) Métodos polarográficos.

4°) Métodos volumétricos:

a) Con resorcinol.

b) Con urebilina y estercobilina.

c) Con ácido fosfomolibdotúngstico.

d) Con cloruro estanoso.

e) Con dibetanaftiltiocarbazona.

f) Con ditizona.

II PARTE : APLICACION DEL METODO DEL "COLOR MIXTO" A LA DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE Zn.

1° ESTUDIO DEL REACTIVO :

a) Generalidades: su uso como reactivo analítico.

b) Purificación de la droga; corrección y conservación de las soluciones. Parte teórica y experimental.

2° ANALISIS FOTOMETRICO :

a) Generalidades.

b) Descripción del espectrofotocolorímetro utilizado.

3° ESTUDIO DE LA REACCION EN SOLUCIONES PURAS DE Zn EN FUNCION DE LAS CONDICIONES DE EXPERIMENTACION. PARTE PRACTICA.

a) Generalidades y técnica.

FORNA

- b) Obtención de la curva de calibración en las condiciones iniciales adoptadas.
 - c) Influencia del agregado de solución de tiosulfato.
 - d) Determinación de la concentración óptima de ditizona.
 - e) Efecto de pequeñas variaciones de la concentración de ditizona.
 - f) Variación de la transmisión en función del pH y de la longitud de onda.
 - g) Variación de la transmisión con el tiempo de agitación.
 - h) Variación de la transmisión con el tiempo.
 - i) Obtención de la curva de calibración en las condiciones óptimas.
- 4° ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS POSIBLES.
- 5° APLICACION DEL METODO ESTUDIADO A LA DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE Zn EN AGUAS DE CONSUMO:
- a) Usando un espectrofotocolorímetro (espectrofotocolorimetría).
 - b) Por comparación con una serie de patrones (colorimetría directa).
- 6° COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL METODO ESTUDIADO Y LOS OBTENIDOS CON EL POLAROGRAFICO.
- 7° ESTUDIO DE POSIBLES SIMPLIFICACIONES AL METODO ESTUDIADO.

a
I- PARTE

1° IMPORTANCIA HIGIENICA DEL CINC

El Zn no es un veneno en el sentido estricto de la palabra (1); la ingestión de alguna de sus sales producen efectos irritantes, pero ésta es una propiedad de gran número de sustancias químicas que no son consideradas como venenosas.

La importancia biológica del Zn ha sido ampliamente estudiada en los últimos años; es esencial para los vegetales y no cabe duda ahora de que lo es también para los animales, ya que se lo ha reconocido como componente de algunas enzimas y hormonas animales (2) (3) (4) (5) (6) (7) y se ha estudiado su efecto sobre algunas de estas enzimas (8).

Hegsted, McKibbin y Drinker, en una detallada revisión bibliográfica sobre las propiedades biológicas, higiénicas y medicinales del Zn (9) consideran que aunque el significado exacto de la función del Zn "in vivo" no es aún totalmente conocido, no parece improbable que ésta reside en un gran número de acciones catalíticas producidas por muy bajas concentraciones de este elemento en los distintos tejidos. Morgan y Rawlings (10) en un estudio sobre la contaminación de alimentos por metales, llegan a la conclusión de que pequeñas concentraciones de Zn tienen un importante efecto beneficioso sobre la nutrición.

El contenido de Zn de los materiales naturales y más precisamente de los organismos animales, alimentos y bebidas, ha sido bien estudiado (11) (12) (13) demostrándose que por su extensa distribución universal no es probable que se plantee la deficiencia de Zn como un problema de nutrición.

El caso inverso, es decir el Zn considerado como presunto elemento tóxico a través de su ingestión en alimentos y bebidas que lo contengan en cantidades normales, también ha sido extensamente considerado. Se ha experimentado con animales para conocer los efectos de una ingestión prolongada de Zn, ya que por el uso de cañerías galvanizadas para el transporte del agua, o de utensillos de cocina galvanizados, es común la contaminación de alimentos o bebidas por este elemento.

La bibliografía es muy extensa al respecto y un resumen de estas experiencias figura en el trabajo de Hegsted McKibbin y Drinker ya citado (2).

Lo interesante son las comprobaciones realizadas: los niveles de ingestión a los cuales el Zn puede producir efectos tóxicos son para todos los animales estudiados, más elevados que los que se pueden obtener con alimentos y aguas de composición normal. Cuando los alimentos se conservan en recipientes galvanizados, si su pH es bajo pueden solubilizar el Zn formando compuestos simples que irritan el estómago y causan vómitos; éste no es el caso de aguas naturales o mejor aún cloradas como se verá.

En el año 1925 una publicación del "Public Health Service" de EEUU de Norte América aconsejó un límite de 5 partes por millón de Zn en aguas de bebidas; este límite resultó excesivo e innecesariamente bajo. Drinker y Fairhall en un estudio de las relaciones del Zn con la higiene (14) consideran que esta cifra es excedida con toda probabilidad si el agua tiene un pH relativamente bajo (CO_2 disuelto) y está en contacto con latón, si se trata de agua de lluvia recojida sobre Zn o de aguas procedentes de terrenos ricos en compuestos de este elemento.

La bibliografía menciona numerosos casos de provisiones de agua para el consumo doméstico cuyo contenido en Zn, por alguna de las razones mencionadas, sobrepasa este límite y han sido utilizadas durante muchos años sin producir ningún trastorno.

Es interesante la observación de Barton y Weigle (15) sobre presuntas intoxicaciones provocadas por aguas conteniendo Zn, que en realidad podrían atribuirse a la presencia de otros metales como Cd y As que frecuentemente acompañan al Zn usado para galvanizar y podrían haber contaminado el agua.

Cuando el Zn proveniente de recipientes galvanizados contaminan agua, que es el caso más frecuente, se encuentra como óxido, hidróxido y carbonato; de manera que cuando su concentración alcanza a 30 mg/l, el CO_3Zn produce una apariencia lechosa y un gusto astringente; esta circunstancia hace que el consumo sea resistido mucho antes que se alcance el nivel tóxico.

Posiblemente teniendo en cuenta todas estas observaciones es que el límite de concentración para el Zn en aguas de bebidas ha sido elevado en los "Public Health Service" a 15 pp millón (1943).

Este valor es el que se mantiene actualmente y en la última edición (1946) se establece que la concentración de Zn en aguas de bebida no "debería" exceder de 15 mg/l, siendo conveniente no sobrepasar ese valor mientras existan otras fuentes de provisión más adecuadas según juicio del especialista autorizado.

Al contrario de lo que sucede en el caso de metales tóxicos (As, F, Pb) el hecho de superar el límite no obliga a rechazar una provisión. Todo lo antes dicho habla de la conveniencia de contar con un método de análisis rápido y al alcance de cualquier laboratorio, aún de aquéllos de modesto instrumental y que permita la valoración de pequeñas cantidades de este elemento; método que pueda por sus características ser incorporado a análisis de rutina.

2° REVISIÓN DE METODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CINCO .-

El problema que se plantea es el de la determinación de pequeñas cantidades de Zn; el análisis cuantitativo de este elemento en aguas requiere, para ser útil, un método cuya sensibilidad alcance a pocas partes por millón, a fin de evitar largos procesos de concentración.

La bibliografía es extensa sobre métodos en general, para la determinación de pequeñas cantidades de Zn; los procedimientos son gravimétricos nefelométricos, colorimétricos, espectrográficos, polarográficos. No se menciona ningún método volumétrico satisfactorio para la determinación de bajas concentraciones de Zn (16).

En nuestro caso se debe tener en cuenta que esas pequeñas concentraciones de Zn se encuentran en presencia de, comparativamente grandes concentraciones de otros cationes: Ca^+ , Mg^+ , Na^+ , K^+ , etc. y concentraciones más bajas de: Fe^{++} , Mn^+ , Cu^{++} , Pb^+ , etc. de manera que el método debe reunir ciertas condiciones mínimas de especificidad para evitar largas separaciones.

1° La determinación gravimétrica del Zn:

Se puede hacer con ácido antranílico. La sensibilidad es de 1 en 1.000.000 (17). Este procedimiento tiene el inconveniente de presentar varias interferencias, algunas de ellas muy importantes en nuestro caso como los iones siguientes: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^- (18).

2° Determinación nefelométrica de Zn:

Como ferrocianuro de K y Zn es el método aconsejado por los "Standard Methods of the examination of Water and Sewage" en su última edición (19) para la determinación de Zn en aguas. El procedimiento es largo y engorroso, ya que requiere la evaporación a sequedad de un litro de agua, extracción olerhídrica, agregado de ion cúprico, precipitación con sulfhídrico regulando el pH para separar los sulfuros de Cu y Zn, filtrado

y lavado del precipitado, redisolución, nueva precipitación, filtrado, y lavado, redisolución del precipitado y por último reprecipitación con sulfhídrico regulando el pH para separar el Cu del Zn, que queda en el filtrado. Este se lleva a sequedad, se redisuelve y recién así se obtiene la solución sobre la cual se realizará la nefelometría. La valoración nefelométrica se hace agregando ferrocianuro de potasio y preparando simultáneamente una serie de patrones. No es necesario recalcar que la aplicación de un método así, además de demandar mucho tiempo puede tener mucho error debido a los errores que se pueden ir sumando a lo largo de numerosas operaciones.

Un método turbidimétrico rápido para la determinación de Zn en aguas de consumo ha sido propuesto por Atkins (20) y perfeccionado por Riehl (21). La precipitación del Zn se hace con dietildicarbamato sódico, comparando la turbiedad producida con una serie de patrones preparados simultáneamente. El procedimiento es directo pero interfieren el Pb, Cu, y Fe. La interferencia del Cu puede salvarse, no así la del Pb que reacciona en la misma forma que el Zn.

3° Determinación colorimétrica del Zn:

a) Determinación con resorcinol: (22)

Este método se basa en la obtención de una coloración azul (23) por el agregado de una pequeña cantidad de solución alcohólica o etérea de resorcinol a una solución amoniacal de Zn.

Procedimiento: La muestra utilizada en el análisis deberá contener de 0,005 a 3 mg de Zn. A esta solución se agrega hidróxido de amonio 6N hasta que el precipitado formado se redisuelva, se diluye a 100 cc. y se agrega 2cc de solución de resorcinol al 5% (en alcohol o éter etílico). El color azul de la solución obtenida se compara con el de patrones preparados de idéntica manera con cantidades conocidas de Zn.

La sensibilidad de la reacción es de 1 en 100.000. Los errores observados para concentraciones de Zn entre 0,1 a 3,2 mg por 100cc varían entre 0,06 y 6,6 %.

El color azul de la solución es ligeramente alterado por exposición al aire.

Por lo tanto si la comparación no es hecha de inmediato, la solución debe ser protegida por una capa de aceite mineral. Si en cambio de utilizar una solución amoniacal de Zn, el agregado de resorcinol se hace a una solución clorhídrica de Zn, la coloración obtenida no es azul sino roja. Presenta la ventaja de no alterarse por exposición al aire. Cuando la reacción se hace en medio amoniacal, molestan el Ca (produce coloración verde con el resorcinol), el Ni (coloración azul) y el Co (coloración roja). Por lo tanto es necesario eliminar estas interferencias.

b) Determinación con urobilina y estercobilina:

La urobilina y estercobilina dan con el Zn, una fuerte fluorescencia verde en una solución alcohólica, débilmente alcalina (24).

Se puede determinar, en esas condiciones 1 γ de Zn, utilizando una luz ultravioleta de gran intensidad.

Con concentraciones mayores que 10 γ , la fluorescencia es demasiado intensa para permitir su determinación. Entre 1 y 10 γ la seguridad que da el método es del 10%. Se requiere para este método alcohol altamente purificado.

Cu, Ca, Ni, Co, Mg, Na y K interfieren si se encuentran en cantidad semejante al Zn. Deben ser separados. La naturaleza del color desarrollado, sólo

permite el uso de series de patrones.

c) Determinación con ácido fosfomolibdotúngstico:

La 8-hidroxiquinolina precipita el Zn. El precipitado bien lavado se disuelve y es estimado por su reducción con el reactivo de Folin (25). El Al y Bi deben estar ausentes.

d) Determinación con cloruro estannoso:

Es otro método indirecto. El Zn es precipitado con ácido 5-nitroquináldico y el precipitado reducido con cloruro estannoso, dando una solución anaranjada que es la que se compara. (26)

e) Determinación con dibetanaftilcarbazona:

Se usa este reactivo combinado con dietiltiocarbamato. La dibetanaftilcarbazona tiene la ventaja de que mantiene su eficiencia de extracción sobre un ámbito de pH mucho más amplio que el de la ditizona, siendo las recuperaciones del Zn no afectadas por comparativamente grandes cantidades de carbamato, lo que asegura la eliminación de interferencias sin riesgos de pérdida de Zn.

f) Determinación conditizena:

De los métodos colorimétricos, los que han sido más ampliamente desarrollados, son los que se basan en el empleo de ditizona. Es este un reactivo de escasa especificidad pero de muy alta sensibilidad para algunos cationes, eligiendo convenientemente las condiciones operativas (27). Fischer ha introducido este reactivo, en numerosas aplicaciones, entre ellas en la determinación del Zn. La ditizona se puede emplear disuelta en cloroformo o tetracloruro de carbono, dando una solución de color verde intenso aún con pocos miligramos % (forma keto); o bien en solución acuosa alcalina, de fuerte color rojo-anaranjado (forma enol). Empleada en la primera forma, al agregarle una solución acuosa de un catión, se produce un sistema de dos fases; en la segunda forma, generalmente se agrega también, el solvente inmiscible, de modo que resultan igualmente las dos fases. El agregado de una solución de algún catión que reaccione, producirá color o precipitado en una o en las dos fases según sea el catión, su concentración y el pH del sistema resultante. Debe indicarse que a pH suficientemente bajo, la ditizona (keto) predomina en el solvente orgánico y si la cantidad de catión agregado deja algo de reactivo sin combinar, pedrá producirse en ese solvente un color mixto, resultante del verde de la ditizona y del color del ditizonato formado.

Para el caso del Zn se puede operar a pH bajo, según Fischer (28) y (29) obteniéndose un color rojo o mixto en el solvente; o a pH alto (30) pretendiéndose con ello aumentar la especificidad, lo que ha sido justamente criticado (29).

Fischer y Leopoldi (29), para darle carácter específico a la reacción del Zn, operan en embudo de decantación en presencia de buffer de acetato; agregan solución de tiosulfato (complejante) y de ditizona y previa agitación observan la coloración del tetracloruro de carbono; luego con el empleo del ácido sulfhídrico y sulfuro de amonio establecen la presencia de otros posibles ditizonatos y entonces sí es necesario repetir el ensayo complejando iones extraños con cianuro. Esa técnica permite investigar 1 a 2 % de Zn en presencia de 5.000 a 10.000 % de otros cationes. El método que se estudiará en el presente trabajo es fundamentalmente el expuesto por Fischer y Leopoldi (29).

En otros trabajos (31) el dietiltiocarbamato de sodio ha sido usado como complejante, en medio amoniacal y después de la eliminación del Cu y habiendo únicamente pequeñas cantidades de Cd presentes. En el método propuesto por Vanossi (27), después de preparar la muestra, se procede independientemente de la composición que se analizan sin ninguna separa-

ción previa por precipitación y se puede identificar el Zn en una relación mayor de concentraciones respecto de cationes que también reaccionan con la ditizona. Dicho método se funda en la extracción del tiocianato de Zn, mediante el éter etílico y luego en la cianuración del extracto etéreo, lo que da una solución casi pura del ión Zn. Si ésta se vierte en una solución de ditizona que contenga sulfito y formaldehído (para eliminar el cianuro presente en el éter) producirá color rojo en el tetracloruro de carbono en presencia de Zn; color estable frente al sulfuro sódico. El ditizonato de Zn pasa en alta proporción al tetracloruro, dentro de pH 4 a 10; de modo que el pH alto con que se opera en este método, permite una alta sensibilidad, por observación del color en ese solvente, máxime que no pasando ditizona libre, no puede formarse el color mixto.

Existen varios métodos para la determinación de Zn además de los nombrados y que pueden ser aplicados a aguas y que tienen como base la formación de complejos de ditizona (32), (33), (34); pero en general resultan procedimientos largos debido a las operaciones previas de extracción. El complejo que el Zn forma con la ditizona, es uno de los pocos compuestos coloreados del Zn, susceptibles de aplicaciones analíticas. Esta reacción ya fué propuesta para la determinación de pequeñas cantidades de Zn, en 1925 por Hellmut Fischer (35). Las soluciones verdes de ditizona en tetracloruro de carbono, cloroformo, sulfuro de carbono y otros solventes orgánicos adecuados se colorean de rojo púrpura por agitación con una solución acuosa aproximadamente neutra de iones Zn. Usando la técnica descrita en los artículos precedentes se tenía una reacción sumamente sensible pero no suficientemente específica.

G. Rinacker y W. Schiff (36) recomendaron más tarde el reconocimiento del Zn con la ditizona en soluciones acuosas alcalinas.

El ditizonato de Zn se disuelve en tales soluciones dando coloración roja. El reconocimiento hecho de esta manera, seguía siendo tan poco específico como el anterior (interferían el Cd, Cu, Hg, Ni, Co, Ag, Au y Pd) (37). Fischer y Leopoldi, pudieron aumentar la especificidad de la primitiva reacción de extracción (38) llevando el pH del medio hasta 4, mediante un buffer de acetato.

Como se demostrará en lo que sigue, con trabajos ulteriores se ha podido simplificar el reconocimiento del Zn, en presencia de otros elementos, de manera tal que se pueda usar en forma casi específica.

Para aumentar la especificidad se adoptó con éxito considerable, el método de complejar los iones interferentes. Así se lograron eliminar completamente reacciones paralelas de elementos que interfieren, por su transformación en complejos muy estables, de cianuros, tiocianatos y yoduros (38).

Existía el problema de encontrar un agregado adecuado para el caso del Zn, que dé, con los metales interferentes, compuestos tan poco disociados como para no dar iones capaces de reaccionar con la ditizona, pero sin reducir la concentración de iones Zn.

Después de diversos ensayos se comprobó que el agregado que mejor cumplía estas condiciones era el tiosulfato. El tiosulfato forma con muchos metales pesados una serie de complejos bastante estables. De varios ensayos resultó que no es posible un enmascaramiento con tiosulfato en solución neutra o alcalina, en tanto que las soluciones débilmente ácidas se prestan bien para este fin. El grado de acidez debe ser sin embargo pequeño porque como es sabido el tiosulfato en solución perfectamente ácida se descompone dando azufre. Se comprobó que en las condiciones descritas por Fischer y Leopoldi, en un medio débilmente ácido (pH 4 a 5) dado por un buffer de acetato, esta reacción de descomposición se produce en forma débilmente

La estabilidad de los complejos del tiosulfato, depende naturalmente de la naturaleza del metal en consideración. En las condiciones del ensayo

pueden enmascararse con tiosulfato los siguientes metales pesados: Ag, Pb, Bi, Cd, Cu, Mg y Au. Los más fácilmente complejables y de complejos más estables son la Ag y el Pb. Los complejos de los otros metales pesados ya citados requieren para su formación una concentración de tiosulfato mayor que las usadas para el Pb y la Ag en las mismas condiciones. Una parte de este exceso se consume en el caso de algunos metales de los nombrados para su reducción a una valencia inferior (caso del Cu, Hg, Au). Debe tenerse en cuenta, que el Zn también da un complejo con el tiosulfato (bastante débil); por lo tanto el exceso de este reactivo producirá disminución de la sensibilidad de reacción en la determinación del Zn. Usando tiosulfato como complejante se logra el reconocimiento inmediato del Zn en presencia de todos los demás elementos salvo Co, Pd, y Sn^{II}. Como el Sn^{II} puede oxidarse fácilmente a Sn^{IV} y éste no reacciona con la ditizona, quedan sólo dos interferencias.

La coloración rojo-violácea de los ditizonatos de Zn, Co y Pd, que en las condiciones del ensayo descripto poseen bastante sensibilidad, pueden ser diferenciadas por su comportamiento frente al sulfuro de amonio. El color del ditizonato de Zn, desaparece al cabo de poco tiempo de contacto con sulfuro de amonio; el color del ditizonato de Co es estable mientras que el Pd precipita en forma de copos oscuros en la solución verde de ditizona.

La influencia interferente del Co y del Pd, que ya en pequeña concentración hacen imposible el reconocimiento del Zn puede sin embargo ser disminuída o eliminada con complejantes apropiados. Como es sabido, los metales del grupo del Fe y del Pt dan complejos cianurados muy estables. Dichos complejos son estables aún en medio débilmente ácido; cosa que no sucede con los cianuros complejos de otros metales, entre ellos el del Zn. El reconocimiento del Zn es por lo tanto factible en presencia de Co y Pd, por agregado de un exceso de cianuro. De esta manera también es posible la identificación del Zn en presencia de cantidades mucho mayores de Ni, que cuando se usa solamente el tiosulfato.

Por lo tanto el empleo de tiosulfato y cianuro permite hacer la identificación específica del Zn, la cual no se ve interferida por ningún otro elemento, usando estos auxiliares se consigue eliminar todas las influencias molestas y convertir la reacción del Zn en un proceso digno de confianza; sensible por la naturaleza misma de los compuestos metálicos de la ditizona y específica dadas las condiciones de trabajo. Fischer y Leopoldi (29) hacen una enumeración detallada de métodos basados en el empleo de la ditizona para la determinación Zn; entre ellos el método del "color mezcla" y el método del "mono-color" o método del "color unitario" y un método volumétrico.

a) Determinación volumétrica:

Se basa en la "Titulación extractiva" de una solución de Zn con una solución de ditizona en tetracloruro. La solución de Zn a un pH definido (aproximadamente neutro) y en presencia de aniones complejantes (cuando es necesario) colocada en una ampolla de decantación se trata con pequeñas cantidades de la solución de ditizona, agitando vigorosamente. La capa de tetracloruro se separa mientras siga mostrando el color púrpura del ditizonato de Zn. La extracción se continúa hasta que el tono violáceo vire a verdoso lo que indicará presencia de ditizona en exceso.

La cantidad de solución de ditizona consumida, da el contenido de Zn. La solución de ditizona utilizada ha sido titulada con una solución de Zn de título conocido y en idénticas condiciones.

Una segunda titulación usando cantidades más pequeñas de ditizona alrededor del punto de viraje final, permite una determinación más exacta de dicho punto. La desventaja de esta titulación directa del Zn es que su aplicación está limitada a una zona de pH muy estrecha, pues de acuerdo con éste, varían las cantidades de ditizona necesarias para una misma cantidad de Zn. Muchas veces, y lo que es más importante, cuando existen otros metales conjuntamente con el Zn no se puede trabajar (por la razón apuntada) en la zona de pH más conveniente y se hace necesario entonces

una aislación previa del Zn, lo que complica el método.

d) Métodos del "color mezcla" y del "color unitario".

Son los más satisfactorios para determinar pequeñas cantidades de Zn. El primero emplea el color mezcla del ditizonato de Zn y del exceso de ditizona y el segundo utiliza el color de la solución (clorofórmica o en tetracloruro) del ditizonato únicamente.

La elección de uno u otro dependerá de las características de la muestra a analizar. Si sólo existiesen trazas de otros metales capaces de reaccionar con la ditizona, lo que requeriría menor cantidad de tiosulfato para el enmascaramiento, el método del "color mezcla" podría aplicarse con ventaja dado su mayor simplicidad. Si en cambio existiesen en la muestra, altas concentraciones de metales extraños, éstos requerirían el agregado de mucho tiosulfato para lograr el enmascaramiento total. Ya hemos dicho que altas concentraciones de tiosulfato reducen la sensibilidad (lo hemos comprobado en la parte práctica) del método del color mezcla. Por lo tanto deberá usarse en este caso el método del color unitario.

Sintéticamente diremos en que consiste: la muestra que contiene Zn y que debe ser ligeramente ácida, se lleva con acetato de sodio hasta pH entre 5 y 5,5. Se agrega la cantidad de tiosulfato necesaria para complejar los iones interferentes, variando dicha cantidad con la naturaleza del ión a complejar. Así para cada mg de catión interferente la cantidad de tiosulfato ($S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$) necesaria es:

Para Cu.....	500 - 600	mg
" Hg.....	650 - 750	"
" Bi.....	300 - 350	"
" Ag.....	50 - 60	"
" Pb.....	32 - 40	"

Preparada así la muestra se extrae con 2 ó 3 ml de solución de ditizona al 0,005%. Se agita vigorosamente durante un minuto. Se separa el tetracloruro y se lava la capa acuosa con 0,5 a 1 ml de tetracloruro. Se repite la extracción hasta que la última porción de ditizona no cambie su color verde después de una vigorosa agitación. Se reúnen todos los extractos de tetracloruro y se lavan 2 ó 3 veces con 5 ml de una solución de lavado que contiene tiosulfato y acetato. Posteriormente se lava con agua y luego 2 ó 3 veces con 5 ml de sulfuro de sodio. La última porción de sulfuro de sodio usada para el lavado debe permanecer incolora.

El tiosulfato tiene por objeto la descomposición de los ditizonatos de los metales interferentes que puedan estar presentes en la muestra; y el sulfuro de sodio descompone el exceso de ditizona libre dejando en el tetracloruro solamente el ditizonato de Zn.

La solución de ditizonato de Zn, se diluye a un volumen definido con tetracloruro y la muestra está preparada para la determinación por comparación con patrones o para leer su transmisión en un fotocolorímetro.

Interesantes resultados han sido obtenidos por Fischer y Leopoldi (29) por la aplicación de este método en muestras conteniendo cantidades bastante elevadas de Fe, Pb, Ag, Cu, Bi, Ni, Al, Co, Cd e introduciendo pequeñas modificaciones según los casos (39).

Este método aunque práctico presenta dos dificultades que son causas de error:

1° Debe controlarse muy bien la alcalinidad de la solución de lavado, pues si es demasiado alta, algo del ditizonato metálico puede descomponerse o si no es suficientemente alta, algo de ditizona libre puede quedar en el solvente orgánico. Por eso se sustituyó el NH_4OH que era usado antes, por el Na_2S que disminuye los peligros.

2° Otra causa de error es que el lavado alcalino puede transformar algo de la forma cetónica del ditizonato en la forma enólica de distinto color (40).

El método del "color mezcla" se aplica a la determinación de Zn en rocas, muestras biológicas, aguas etc. y es usado con preferencia al método del

color unitario siempre que por la naturaleza de la muestra ello sea posible; es decir cuando no hay grandes cantidades de metales que interfieran. Siendo éste, nuestro caso, aplicaremos el método del color mixto a la determinación de Zn en aguas. En los casos en que la presencia de otros elementos en cantidades mayores que las comunes y permitidas por el método original, interfieran en la determinación, se estudiarán las modificaciones necesarias para eliminar dicha interferencia.

— . —

II PARTE

APLICACION DEL METODO DEL COLOR MIXTO A LA DETERMINACION DE PEQUEÑAS

CANTIDADES DE Zn

1° Estudio del reactivo: a) Generalidades

b) Purificación de la droga; corrección y conservación de las soluciones. (Parte teórica y práctica.

a) Generalidades: La ditizona : su uso como reactivo analítico.

A pesar de la falta de especificidad de la ditizona, se puede aprovechar su alta sensibilidad en la determinación de varios cationes, ya que eligiendo convenientemente las condiciones operatorias es posible eliminar la interferencia de muchos metales.

La ditizona o difeniltiocarbazona $C_6H_5-N N-CS-NH-NH-C_6H_5$.fue preparada por primera vez por E. Fischer, el cual observó que la reacción entre este reactivo y los metales pesados daba compuestos de colores brillantes; no obstante no se aplicó en Analítica hasta 1925 en que Hellmut Fischer demostró su gran valor para la identificación y determinación cuantitativa de trazas de varios metales pesados; posteriormente se desarrolló una extensa literatura concerniente a su uso(41).

Aun cuando la ditizona es empleada principalmente en la determinación de trazas de Pb, también es útil para dosar pequeñas cantidades de otros metales (42) y (43) y se la puede emplear para aislar trazas de metales (ej. Co) que finalmente son dosados con otro reactivo.

La ditizona es un sólido violeta-negruzco, que se prepara tratando fenilhidracina con sulfuro de carbono(41); soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, se emplea generalmente disuelta en cloroformo o tetracloruro de carbono solución de color verde, aún intenso para pocos mg ;o en solución acuosa alcalina, también de fuerte color pero amarillo-naranjado(formación del ditizonato del metal alcalino).

Para determinar un ión en presencia de otros iones que también reaccionan con la ditizona, es necesario controlar las condiciones que permiten

eliminar las interferencias, razón por la cual deben tenerse en cuenta los siguientes factores que afectan la reacción:

- 1) Concentración del reactivo
- 2) Volumen relativo de la solución de reactivo con el volumen de la solución de la sal del metal.
- 3) Tiempo de agitación.
- 4) Valencia del metal.
- 5) La presencia en la solución de sustancias complejantes.
- 6) La acidez de la solución acuosa.

En general los métodos empleados para aumentar la selectividad de la reacción son:

- 1) Regulación del pH de la solución a ser extraída.
- 2) Agregado de complejantes para eliminar metales que interfieren.
- 3) Oxidación o reducción de los metales que interfieren.

Los metales del grupo de la ditizona tienen diferentes pH óptimos de extracción; por lo tanto el pH regula el orden según el cual son extraídos. Generalmente cuanto más noble es un metal más bajo es su pH de extracción óptima.

Los metales Au, Pt, Pd, Ag, Hg, Sn^{II}, Cu, Bi, Zn, Co, Ni, Pb, Tl y Cd reaccionan dando ditizonatos en forma más o menos consecutiva a medida que el pH de la solución pasa de ácido fuerte, a ácido débil, neutro, amoniacal hasta alcalino de NaOH 5%, pero hay numerosas co-extracciones.

Según el medio en que son extraídos es posible clasificar los metales que reaccionan con la ditizona en 4 grupos. (Según H. Fischer) (Ver cuadro)

Aunque el pH es el factor fundamental que rige la extracción de un determinado metal, hay sin embargo otros factores que tienen influencia y que pueden usarse para separar metales que reaccionan al mismo pH.

Es interesante y de gran utilidad, la diferente estabilidad que presentan los ditizonatos frente a los ácidos y álcalis, o frente a los agentes complejantes.

En la parte experimental de este trabajo correspondiente al estudio de

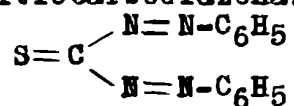
las posibles interferencias del método estudiado, se verá en forma práctica, como han sido utilizados todos estos recursos para lograr la absoluta selectividad de la reacción estudiada.

GRUPO	REACCIÓN DEL MEDIO	DITIZONOS Y COLORACION DE SUS SOLUCIONES EN TETRACLORURO DE CARBONO				
1°	Solución ácida	Pd flóculos violetas	Au marrón claro	Hg amarillo anaranjado	Ag amarillo	Cu violeta
2°	Solución cianurada débilmente alcalina	Sn ^{II} violeta	Tl rojo	Pb rojo- anaranjado	Bi anaranjado	
3°	Acidez débil con buffer acetato	Zn rojo	Co violeta	Ni oscuro	co-extracción de Pb	
4°	Solución NaOH 5% en presencia de tartrato	Co marrón oscuro	Ni marrón débil	Cd rojo		

b) Purificación de la droga; corrección y conservación de las soluciones.

Un hecho que puede ser causa de múltiples inconvenientes cuando no se trabaja con las debidas precauciones y cuidados necesarios, es la facilidad con que se alteran las soluciones de ditizona.

Bajo acción débilmente oxidante, la ditizona ya sufre modificaciones dando lugar a la formación de varios productos de oxidación, entre los que predomina la difeniltiocarbodiazona.



Este compuesto es insoluble en soluciones acuosas ácidas y básicas, pero se disuelve en cloroformo y tetracloruro de carbono dando una solución amarillenta. Este producto no reacciona con los metales.

La difeniltiocarbodiazona se encuentra muchas veces en la ditizona comercial y la purificación del reactivo se basa en la insolubilidad de sus productos de oxidación en amoníaco. El Fe^{III} oxida la ditizona, especialmente en solución básica (en presencia de tartrato o citrato). Esta oxidación por el Fe^{III} es muy pronunciada en solución cianurada, donde también se manifiesta una pequeña acción debida al Cu.

Bajas concentraciones de halógenos, ácido nítrico, permanganato, etc. transforman parte de la ditizona en difenilcarbodiázon. Bajo fuertes condiciones oxidantes, la ditizona es descompuesta, siendo atacado el S que es separado de la molécula; se producen así productos de oxidación a partir de los cuales ya no es posible la regeneración total de la ditizona. Los productos de oxidación que puedan estar presentes, molestan enormemente en las determinaciones cuantitativas y aún en las cualitativas, pues su coloración amarilla puede ser confundida por la dada por el ditizonato de Ag y el de Hg.

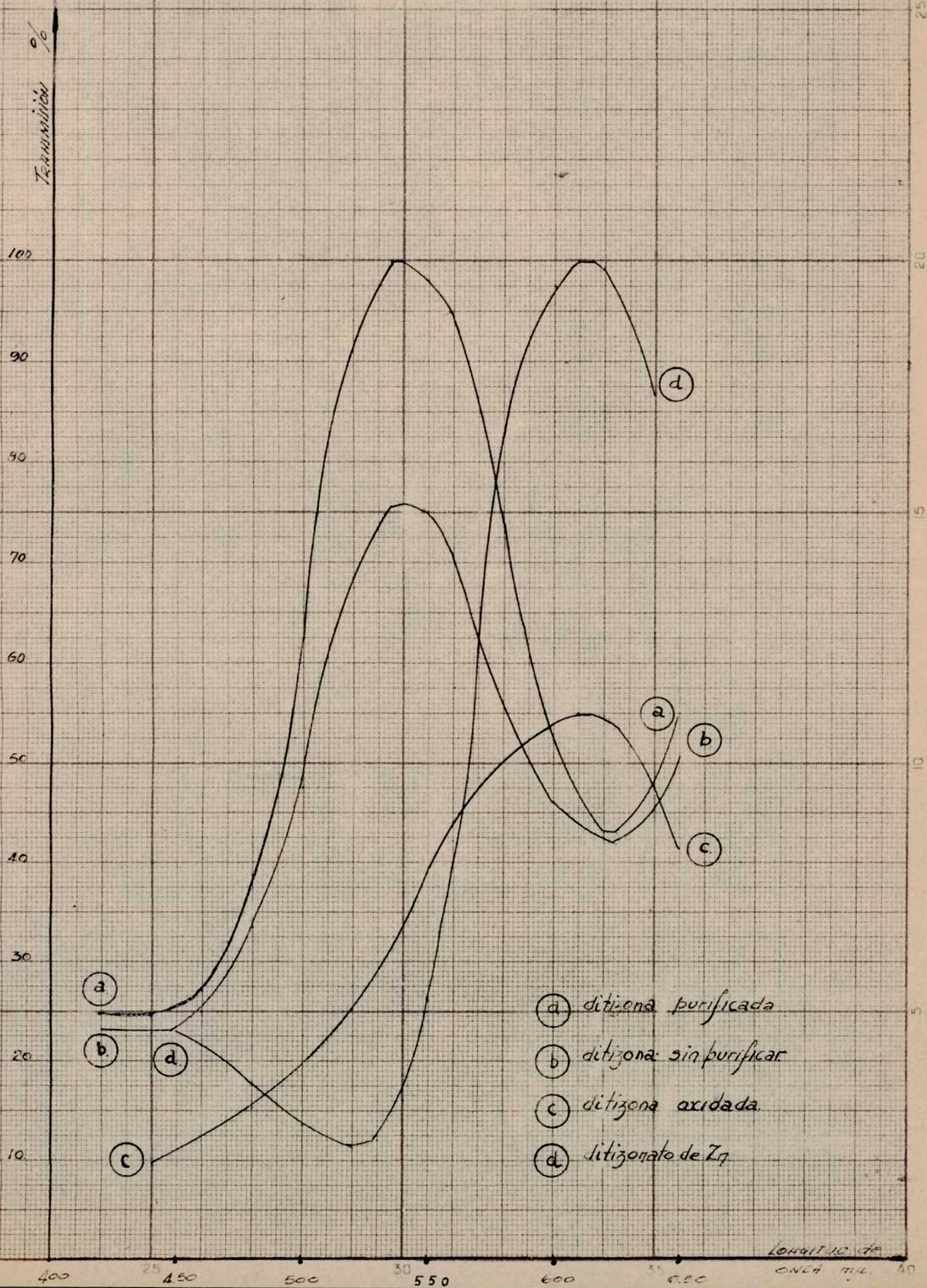
A título ilustrativo hemos obtenido las curvas de las transmisiones en función de las longitudes de onda de:

- a) Tipo cero (blanco) de nuestra preparación preparado en la forma que luego se verá con ditizona perfectamente purificada de sus productos de oxidación.
- b) Tipo cero pero preparado con la misma ditizona sin purificar.
- c) Ditizona transformada en sus productos de oxidación por acción del H_2O_2 .
- d) Ditizonato de Zn obtenido según el método estudiado.

TABLA N° 1

μ	a) ditizona purificada	b) ditizona sin purificar	c) ditizona oxidada	d) ditizonato de Zn
420	24,8	23,2	--	--
440	24,6	22,8	9,5	--
450	--	22,9	--	23,5
460	27,1	25,0	--	--
480	36,7	33,5	15,3	17,7
500	62,3	47,5	--	13,6
520	91,0	68,3	25,3	11,3
530	--	--	--	12,2
535	100	76,0	--	--
540	99,9	75,9	--	16,0
550	98,2	75,1	--	26,0
555	--	--	--	33,5
560	94,7	71,3	44,0	42,2
570	--	--	--	61,1
580	74,1	56,0	--	53,4
600	52,3	46,0	53,8	97,6
605	--	--	54,5	--
610	--	--	56,0	99,8
615	--	--	55,1	99,9
620	43,0	42,8	54,7	99,3
625	42,9	41,7	53,7	--
650	55,0	51,0	41,3	56,3

GRAFICO. N° 1.
TRANSMISION EN FUNCION DE LA LONGITUD DE ONDA.



Como se observa en el gráfico N° 1 ,a la longitud de onda adecuada (535 μ como condición inicial) la absorción de la luz que manifiesta la ditizona sin purificar es distinta de la observada en a) y como lo hemos constatado experimentalmente depende de la clase de ditizona utilizada, como consecuencia de las distintas impurezas que contienen las ditizonas comerciales. Como lógica consecuencia se impone en la mayor parte de los casos la:

Purificación de la ditizona: se basa en el hecho de que los productos de oxidación no son solubles en soluciones alcalinas.

Medio gramo de ditizona se disuelve en 50 ml. de cloroformo y se filtra a través de una placa filtrante para eliminar algún material insoluble si lo hubiera. La solución se agita en un embudo de decantación con 4 ó 5 porciones sucesivas (c/u de 50 ml más o menos) de amoníaco diluído (1 parte en 100 de agua bidestilada).

Los extractos acuosos son separados de la capa clorofórmica y filtrados a través de algodón, para eliminar completamente las gotas de cloroformo que pudieran haber quedado. La solución amoniacal se acidifica con ClH para precipitar la ditizona, la cual se extrae con 2 ó 3 porciones de cloroformo (15-20 ml c/u). Los extractos clorofórmicos reunidos se lavan dos veces con igual volumen de agua bidestilada. La solución clorofórmica se introduce en un vaso de precipitados y se evapora a 50 °C aproximadamente. Se completa el secado, guardándola en un desecador.

Un sencillo ensayo que permite controlar la pureza del reactivo que se utiliza es el siguiente:

Una porción de solución de ditizona en tetracloruro de carbono (al 0,01% peso/volumen) se agita con amoníaco diluído con agua bidestilada (1 en 100). Si la capa de tetracloruro de carbono después de la agitación presenta una coloración amarillenta, pero muy débil, la ditizona puede ser utilizada sin previa purificación.

Conservación de las soluciones de ditizona.

Tanto las soluciones de ditizona en cloroformo como las obtenidas disolviéndola en tetracloruro de carbono, se descomponen rápidamente con fer-

nación de sus productos de oxidación, cuando son expuestas a la luz fuerte, o son guardadas a temperaturas relativamente altas.

También hemos comprobado prácticamente que la calidad del vidrio de los frascos, en que se guardan las soluciones tiene importancia en la conservación de éstas.

Nosotros las conservábamos en heladera, en matraz de vidrio Pyrex y pintado exteriormente de negro. De esta manera, soluciones de ditizona de concentración de algunos mg%, se han conservado perfectamente por espacio de 2 ó 3 meses, sin evidenciar ningún indicio de descomposición.

La preparación de soluciones estables de ditizona exige además el uso de cloroformo o tetracloruro de carbono libre de sustancias oxidantes.

Clifford (44) recomienda el procedimiento de Biddle (45) para la purificación del tetracloruro de carbono o el cloroformo. Este procedimiento puede ser usado ya sea para la recuperación del solvente orgánico ya utilizado, o bien para estar seguro de su pureza.

Se procede de la siguiente manera: el tetracloruro separado de la capa acuosa, es lavado hasta decoloración con 5-10% de su volumen de SO_4H_2 comercial. Se neutraliza la posible acidez sulfúrica que pudiera quedar en el tetracloruro con cal en exceso. Se destila, en presencia de un poco de cal.

La purificación del cloroformo se efectúa de idéntica manera, agregando como preservativo, alcohol en la proporción de 1-1,50 de su volumen.

H. Fischer y Leopoldi (46) aconsejan para la mejor conservación de las soluciones de ditizona guardarlas bajo una capa de solución de SO_2 0,1 M o bien bajo una solución débilmente ácida de clorhidrato de hidroxilamina.

Hemos ensayado ambos procedimientos observando que:

1) El agregado de clorhidrato de hidroxilamina impurifica la solución de ditizona posiblemente por los cationes que parecen existir como impurezas del reactivo. Únicamente se lo puede utilizar realizando una purificación previa por agitación con una solución de ditizona. De esta manera, sí, puede ser usado como estabilizador de las soluciones de ditizona.

2) Usando solución de SO_2 hemos obtenido mejores resultados que con el

clorhidrato de hidroxilamina. Utilizando el método fotométrico y midiendo la transmisión de la solución, hemos constatado que ésta no sufría alteración hasta un plazo de 5 meses. Sin embargo a las horas de cubrir la solución de ditizona con la solución de SO_2 experimentaba la solución un cambio en su transmisión, como si algún compuesto existente en ella, se hubiese reducido. Como la magnitud de ese cambio no era siempre el mismo y como además no podemos asegurar que la ditizona misma no se reduzca, hemos preferido conservar las soluciones de ditizona a temperatura y lugar conveniente, pero sin ninguna clase de estabilizador.

Apoya esta decisión el hecho de que siguiendo este procedimiento adoptado para la conservación, se logran resultados muy satisfactorios como ya le hemos mencionado (2 ó 3 meses).

Como también le mencionaremos más adelante al ocuparnos del material, diremos, como nos lo ha demostrado la experiencia a lo largo de este estudio, que en trabajos con ditizona es de importancia fundamental la limpieza del material utilizado (frascos, pipetas, embudos de decantación, etc.).

Los frascos Pyrex en que se efectúan las reacciones, deben conservarse llenos de un día para otro con HNO_3 10% y antes de cada determinación, lavados con agua corriente; agitados con ditizona para eliminar los cationes posiblemente retenidos por las paredes y enjuagados nuevamente con agua corriente y finalmente bidestilada.

El uso de agua bidestilada o destilada sobre vidrio, en cambio de la destilada en destilador común, es imprescindible desde el momento que esta última contiene cationes varios que dan reacción positiva con la ditizona. Esos cationes provienen del contacto con superficies metálicas.

En otra parte de este trabajo, hemos estudiado la posibilidad de la sustitución del agua bidestilada por el agua corriente.

Corrección de las soluciones de ditizona.

En la literatura consultada, hemos encontrado muchos autores mencionando el hecho de ser posible la regeneración de la ditizona, a partir de sus productos de oxidación, mediante el empleo de un reductor (clorhidrato de hidroxilamina, por ej.).

Pero todo ello, sólo es posible cuando, como producto de oxidación, se ha formado difeniltiocarbodisazona; pues si la oxidación ha sido más intensa, ya la reacción es irreversible.

Por otra parte hemos comprobado que la mayor parte de los productos de oxidación que acompañan a la ditizona comercial, pertenecen a la categoría de los reversibles. Bajo la acción de un reductor regeneran ditizona.

Esto nos hizo pensar en la posibilidad de utilizar directamente una ditizona comercial, aunque estuviese en parte oxidada y en el momento mismo de efectuar la reacción de la determinación de Zn, tratarla con un reductor para eliminar la interferencia debida a los productos de oxidación presentes, máxime cuando se aplica el método fotométrico.

Utilizamos una ditizona comercial con bastante cantidad de productos de oxidación. Purificamos una parte de ella; preparamos así dos soluciones:

- a) con ditizona purificada.
- b) con ditizona sin purificar.

Hemos efectuado enorme cantidad de ensayos, tratando de corregir la solución de ditizona sin purificar, utilizando numerosos reductores (clorhidrato de hidroxilamina, tioglicolato, sulfato de hidracina, sulfite de sodio solución de SO_2) obteniendo resultados varios que no nos han permitido sacar conclusiones definitivas.

Además al tratar la solución de ditizona purificada, con estos reductores, hemos notado modificación en dicha solución, lo que parece indicar que la reducción pretendida, no se puede controlar y además puede actuar sobre la misma ditizona, dando lugar a productos que ya no manifiestan su propiedad de combinación con los cationes que comunmente reaccionan con la ditizona. Todo ello y la mayor seguridad que significa en casos de contar con una ditizona impura, proceder a su purificación en la forma descrita, nos indicó la conveniencia de abandonar esta orientación de nuestros ensayos. Por otra parte, el proceso de purificación, no presenta ninguna dificultad y es sencilla y rápido.-

2° Análisis fotocolorimétrico : a) Generalidades

b) Descripción del espectrofotocolorímetro

a) Generalidades:

El análisis químico fotométrico, del cual el colorimétrico es un caso particular, está basado en la medida de la cantidad de luz absorbida por una solución coloreada (colorimetría, espectrofotometría); por una suspensión (turbidimetría); o por la cantidad de luz reflejada por una suspensión (nefelometría). En colorimetría se emplea generalmente luz blanca natural o artificial, efectuándose las determinaciones con un aparato simple denominado colorímetro.

En espectrofotometría, en cambio, se emplea luz de longitud de onda definida, que se extiende desde la región infrarroja hasta la ultravioleta del espectro, debiendo utilizarse por consiguiente, aparatos más complicados como son los espectrofotómetros.

Cuando un haz de luz monocromática de intensidad I_0 , atraviesa una capa homogénea de una solución, parte de la luz es reflejada (I_r), parte absorbida (I_a) y parte transmitida (I_t). Entre las respectivas intensidades se cumple la siguiente relación:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

La generalidad de las veces I_r puede ser desechada y la relación anterior se transforma en :

$$I_0 = I_a + I_t$$

Lambert investigó en 1760 la relación existente entre la intensidad incidente (I_0) y la transmitida (I_t).

Leyes de Lambert:

1) La cantidad de luz monocromática absorbida por un cuerpo es proporcional a la intensidad de luz incidente. O sea la relación entre I_t y la I_0 es constante.

$$I_t = I_0 \times a$$

El factor a se llamado coeficiente de transmisión y da la fracción de luz incidente que es transmitida por una capa de un cm de espesor.

2) La intensidad de la luz transmitida disminuye en progresión geométrica

a medida que el espesor de la capa atravesada aumenta en progresión aritmética; de acuerdo con esta ley:

$$I_t = I_0 \cdot a^{-l}$$

siendo l el espesor de la capa.

Si I es la intensidad de la luz incidente que atraviesa una capa infinitamente delgada dl , la disminución de intensidad dI de la luz incidente es proporcional a I y dl

$$dI = -k \cdot I \cdot dl \quad (a)$$

k , factor de proporcionalidad. La integración de (a) da la siguiente relación: (los límites de integración para las dos variables son: I_0 a I_t y 0 a l)

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl}$$

La constante k , suele llamarse "índice de absorción". Pasando a logaritmos en base 10 queda:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0.4343 k \cdot l} = I_0 \cdot 10^{-l \epsilon} \quad (c)$$

Ley de Beer:

Beer en 1852 estudió la aplicación de las leyes de Lambert a las soluciones, en particular la influencia de la concentración de la sustancia coloreada en la solución sobre la luz transmitida o absorbida. Estableció que existe entre la transmisión y la concentración, la misma relación que Lambert ya había hallado entre la transmisión y el espesor.

Matemáticamente la ley de Beer puede escribirse:

$$I_t = I_0 \cdot a^{-c}$$

donde c indica la concentración.

Llamando dI a la disminución de intensidad producida por una concentración infinitamente pequeña de c , podemos escribir en forma semejante a (a)

$$dI = -k_2 \cdot I \cdot dc \quad (b)$$

siendo I la intensidad de luz incidente sobre el elemento infinitésimo de volumen que contiene dc .

Integrando (b) resulta:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k_2 c}$$

Siendo I_t e I_0 y 0 y e los límites entre los que se integró ambas variables. Pasando a logaritmos decimales queda:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0.4343 k_2 c} \quad (d)$$

De la combinación de (c) y (d) resulta:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-1. e \cdot c}$$

que constituye la ecuación fundamental de la colorimetría y espectrofotometría, conocida con el nombre de Ley de Lambert y Beer (47)

b) Descripción del espectrocolorímetro utilizado.

Para obtener resultados exactos el aparato empleado debe cumplir dos requisitos:

1°) La muestra debe estar iluminada con luz de tal pureza que la absorción, medida por el dispositivo fotoeléctrico, corresponda sensiblemente con la que se obtendría si se tratara de una luz monocromática ideal.

2°) Esa luz monocromática debe conseguirse con suficiente intensidad, como para permitir una medición exacta por medio del sistema fotoeléctrico empleado.

El aparato usado fue un Espectrofotómetro Universal Coleman Model 14.

Este aparato puede ser usado como espectrofotómetro, fotofluorómetro, o como fotonefelómetro. Cada una de estas operaciones requieren diferentes circuitos característicos y el instrumento es convenientemente conectado para un uso determinado, rotando el interruptor de que viene provisto. El aparato opera únicamente con corriente alternada, con una tensión de 115 volts y para un funcionamiento satisfactorio a una frecuencia entre 25 y 60 ciclos.

Un espectro_fotómetro como su nombre le indica, consta en realidad de dos instrumentos: un espectrómetro y un fotómetro; el primero permite producir luz de un determinado color y cuando es usado como parte de un espectrofotómetro es llamado comúnmente "monocromador" y está calibrado de manera tal que expresa el color de la luz monocromática que produce, en términos de longitud de onda. Un fotómetro como es sabido permite la medida de la intensidad de una luz y cuando se asocia a un monocromador

permite la medida de la luz producida por el monocromador. Usualmente las medidas fotométricas se hacen con un testigo y luego con una muestra coloreada interpuesta en el haz luminoso. La relación entre las medidas de las dos intensidades de la luz emergente, es la medida de la transmisión de la muestra a la longitud de onda de la prueba .

El monocromador es iluminado por una lámpara. La luz proveniente de la lámpara de excitación entra al doble sistema de lentes del monocromador y siendo éste un sistema óptico ordinario podría causar la formación de una nítida imagen blanca en el plano de la ranura de salida del monocromador. Pero interpuesta entre las dos lentes condensadoras hay una red de difracción que tiene por objeto la dispersión de la luz transmitida. Como resultado de la existencia de esta red de difracción, en lugar de la imagen blanca antes mencionada, aparece en el plano de la ranura de salida, un espectro.

La mayor parte de este espectro luminoso, es interceptada por las paredes de la ranura y solamente una pequeña porción la atraviesa, emergiendo del lado opuesto como un rayo monocromático.

La posición del filamento de la lámpara puede ser alterada moviendo el brazo de la lámpara por medio de un dispositivo que está rígidamente fijado al dial de las longitudes de onda. El diseño del aparato es tal que , la porción del espectro que pasa a través de la ranura tiene el valor de la longitud de onda indicada en el dial. La posición y curvatura del arco que el filamento describe es tal que la banda luminosa que pasa a través de la ranura está siempre en foco.

La parte fotométrica de este instrumento consiste en una fotocélula conectada por un circuito de control al galvanómetro, iluminado por una lámpara que proyecta la imagen de su índice sobre la escala de la cual está previsto el instrumento (escala del galvanómetro).

Cuando la cubeta conteniendo la muestra es interpuesta en el camino del rayo de luz, la absorción que se produce, disminuye la intensidad de la luz que llega a la fotocélula y provoca un desplazamiento proporcional a dicha

disminución, en la posición del índice,

El aparato posee una serie de controles, agrupados en forma tal que permiten el máximo de comodidad en las operaciones. En la parte superior posee la escala del galvanómetro y el dial de las longitudes de onda; a la izquierda, el interruptor selectivo por medio del cual el aparato se ajusta a cada una de sus funciones; inmediatamente debajo del anterior aparecen dos perillas para macro y micro ajuste, que sirven para ajustar la sensibilidad del instrumento y mantener el indicador del galvanómetro en la escala.

El aparato posee además un sistema de lectura indirecta (por oposición) que permite medidas más precisas, sea en porcentaje de transmisión o en extinciones.

El circuito eléctrico simplificado se muestra en la figura.

El aparato viene provisto de tres filtros para trabajar con distintas longitudes de onda: 1) de 350 a 400 μ , 2) de 400 a 650 μ y 3) de 650 a 825 μ .

Uso del espectrofotocolorímetro:

En este aparato las lecturas de las transmisiones o de las extinciones pueden ser hecha de dos maneras distintas:

- a) Por lectura directa en la escala del galvanómetro.
- b) Por lectura utilizando el método de oposición del galvanómetro.

El primer método es rápido, sus resultados reproducibles y su seguridad limitada principalmente por la exactitud del galvanómetro. Cuando es suficiente 0,5 a 1% de precisión este método es satisfactorio. El segundo método tiene una exactitud mayor ($\pm 0,1\%$).

Método 1: Lecturas directas en la escala del galvanómetro.

- 1) Girar todas las perillas del instrumento completamente en sentido contrario a las agujas del reloj.
- 2) Colocar el filtro correspondiente a la longitud de onda que se utilizará.
- 3) Con la perilla correspondiente llevar el galvanómetro a cero.
- 4) Girar el contacto selector hacia "espectro" y permitir al instrumento

calentarse aproximadamente cinco minutos antes de hacer las lecturas.

5) Colocar el dial de las longitudes de onda en el valor deseado .

6) Colocar la escala de lecturas indirectas, en cero.

7) Llenar las cubetas : una con la solución de referencia y la otra con la solución muestra; colocarlas en el soporte del aparato. Cerrar el soporte hasta introducir la primera en el haz luminoso.

8) En esa posición llevar la lectura de la escala del galvanómetro a 100 por medio de la perilla de macro ajuste y llevar exactamente a 100 por medio de la de micro ajuste.

9) Introducir la muestra a ser medida en el haz luminoso monocromático. Leer en la escala del galvanómetro la transmisión o la extinción correspondiente.

Puesto que la lectura 100 % cambia muy lentamente después que el instrumento fué calentado, pueden efectuarse varias medidas sin reajustar dicha posición.

Método 2. Utilizando el sistema de lectura indirecta (por oposición)

1) Girar todas las perillas del instrumento, completamente en sentido contrario a las agujas del reloj.

2) Colocar el filtro correspondiente a la longitud de onda que se utiliza

3) Con la perilla correspondiente llevar el galvanómetro a cero.

4) Girar el contacto selector hacia "Espectro" y permitir al instrumento calentarse aproximadamente cinco minutos antes de hacer las lecturas.

5) Indicar con el dial de las longitudes de onda, el valor deseado.

6) Llenar las cubetas: una con la solución de referencia y la otra con la solución muestra; colocarlas en el soporte del aparato. Cerrar el soporte hasta introducir la primera en el haz luminoso.

7) En esa posición llevar la lectura de la escala indirecta (lecturas por oposición) a 100%.

8) Con la perilla de macro ajuste primero y luego la de micro ajuste, llevar el galvanómetro a cero.

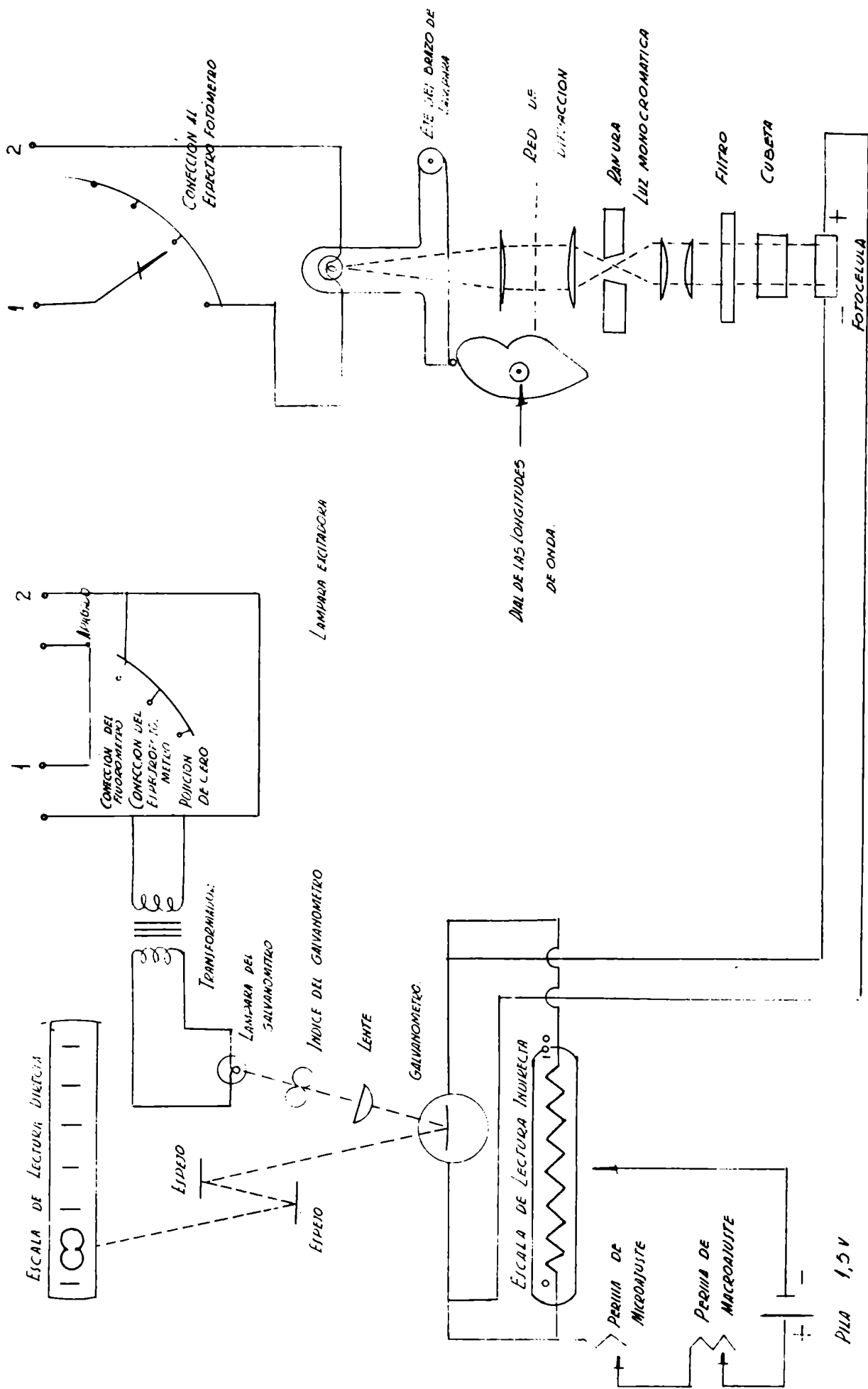
9) Introducir la muestra a ser medida en el haz luminoso monocromático y llevar a cero la lectura en la escala del galvanómetro moviendo la peri-

lla correspondiente a la escala indirecta. Esta perilla tiene el efecto de modificar la longitud utilizada de un réostato lineal, hasta que la intensidad que pasa por el galvanómetro, proveniente de la pila de 1,5volts, sea igual (pero de sentido contrario) a la que lo atraviesa proveniente de la fotocélula .

10) Leer la transmisión o la extinción correspondiente en la escala indirecta.

_____ . _____

DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL SISTEMA OPTICO Y ELECTRICO DEL ESPECTROFOTOCOLORIMETRO COLEMAN.



3° Estudio de la reacción en soluciones puras de Zn en función de las condiciones de experimentación.

Parte práctica.

- a) Generalidades y técnicas.
- b) Obtención de la curva de calibración en las condiciones iniciales adoptadas.
- c) Influencia del agregado de la solución de tiosulfato.
- d) Determinación de la concentración óptima de ditizona.
- e) Efecto de pequeñas variaciones de la concentración de ditizona.
- f) Variación de la transmisión en función del pH.
- g) Variación de la transmisión con el tiempo de agitación.
- h) Variación de la transmisión con el tiempo.
- i) Obtención de la curva de calibración en las condiciones óptimas de experimentación.

a) Generalidades y técnica.

Aparatos:

Sandell (39), Morrison y Paige (40) recomiendan en técnicas de este tipo usar embudos de decantación. El ensayo de este material nos permitió comprobar: el lubricante de la llave afecta la ditizona (colorea de rosado la porción de solución de ditizona en contacto con la llave, después de algún tiempo); eliminando el lubricante, se producen pérdidas a través de la llave.

Para salvar estos inconvenientes, hemos sustituido los embudos por frascos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 100 ml de capacidad, de 3 cm de diámetro, con tapón esmerilado de cierre muy bueno, lo que permitió una agitación enérgica al efectuar las determinaciones.

Para extraer la fase de tetracloruro, utilizamos tubos-pipetas de aproximadamente 15 ml de capacidad, de extremidad fina (diámetro interior de salida de aproximadamente 0,2 mm).

Con estas pipetas perfectamente secas, adoptando las precauciones necesarias a fin de evitar que penetre en su interior fase acuosa, se extrae

parte del tetracloruro que contiene el ditizonato formado y el exceso de ditizona y se trasfiere a las cubetas del colorímetro.

Del material utilizado para conservar la solución concentrada de ditizona o para preparar la solución diluida, ya hemos hablado en otra parte de este trabajo, como también de las condiciones que debe reunir.

La experiencia nos ha enseñado y esto debe ser considerado como fundamental para la obtención de buenos resultados, la necesidad de asegurar la escrupulosa limpieza del material.

La bibliografía citada aconseja limpiar todo el material de vidrio con ácido nítrico (o) y enjuagar cuidadosamente con agua de canilla, agua destilada y redestilada. Como el agua destilada posee un contenido en metales pesados, mayor que el agua de canilla, proveniente del contacto con destiladores metálicos, hemos anulado el lavado con agua destilada, haciéndole sólo con agua de canilla y redestilada.

Los frascos de extracción, además del tratamiento indicado, se los enjuaga agitándoles enérgicamente con solución de ditizona y finalmente otra vez con agua bidestilada.

Espectrofotocolorímetro Coleman: de este aparato ya se ha hablado en otra parte de este trabajo.

Reactivos:

a-1 Solución concentrada de ditizona al 0,01% peso/volumen en tetracloruro puro. (Dada la lenta solubilización de la ditizona en tetracloruro, esta solución debe ser preparada 566 días antes de su utilización)

a-2 Solución diluida de ditizona al 0,001 % peso/volumen en tetracloruro puro. Esta solución debe ser preparada antes de cada serie de determinaciones.

Sobre los reactivos utilizados, su purificación y recuperación se ha tratado en el apartado 2° de la II parte de este trabajo.

Lo mismo puede decirse en lo que respecta a la preparación y conservación de las soluciones apuntadas.

a-3 Solución buffer: mezclar iguales volúmenes de una solución 2N de acetato de sodio y otra 2N de ácido acético.

Solución 2N de ácido acético: 57,1 ml de ácido acético anhidro se

diluyen con agua bidestilada, hasta un volumen de 500 ml.

Solución 2N de acetato de sodio: 82 gr de acetato de sodio se disuelven en 500 ml de agua bidestilada.

La solución buffer así obtenida se purifica por agitación con sucesivas porciones de solución concentrada de ditizona, a fin de liberarla de los metales pesados (entre ellos el Zn) que pueda contener. Se continúan las extracciones hasta que el color de la última porción de ditizona permanezca inalterado. Se lava entonces con pequeñas porciones de tetracloruro hasta que éste se extraiga incoloro. Para separar las últimas gotas de tetracloruro se filtra la solución buffer a través de papel, quedando ahora lista para ser usada.

La solución así preparada tiene un pH aproximadamente igual a 4,3, lo que corresponde a las condiciones iniciales adoptadas para este trabajo.

a-4 Solución de tiosulfato de sodio al 25%; 25 gr de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ se disuelven en 100 ml de agua bidestilada.

Se somete al mismo tratamiento de purificación que la solución buffer.

a-5 Solución patrón de Zn (concentrada): 0,01% de Zn en ácido clorhídrico 1N.

100 mg de Zn granulado (droga patrón: 30 ó 40 mallas) de alta pureza se disuelven en suficiente cantidad de ClH (d: 1,19); se completa la cantidad de ClH agregado hasta 83 ml y se diluye a un litro con agua bidestilada.

1 ml de esta solución = 100% de Zn.

a-6 Solución patrón de Zn (diluida); 0,0001% en ClH 0,01N.

10 ml de la solución a-5 se diluyen a 1 litro con agua bidestilada.

1 ml de esta solución = 1% de Zn.

a-7 Solución 0,01N de ClH (d: 1,19).

0,83 ml de ClH se diluyen a un litro con agua bidestilada.

En rigor todo el ClH que se utiliza para la preparación de estas soluciones, debiera ser previamente liberado del Zn que pueda contener. Para ello, en un recipiente de vidrio Pyrex se agrega gota a

gota SO_4H_2 (c), sobre igual volúmen de ClH (c). Se utiliza para este un embudo de decantación cuyo vástago se encuentra algo sumergido en el ClH . El ClH que se desprende se recoge sobre agua bidestilada en aparato Pyrex, colocada en un recipiente enfriado con hielo. Pero dado la pequeña cantidad de ClH presente en la muestra final sobre la que se efectuará la reacción, ella no podrá modificar mucho los resultados. Esto lo hemos comprobado experimentalmente, utilizando ClH no purificado previamente. Hemos obtenido, no obstante, resultados idénticos. Nos ahorramos así una engorrosa purificación. Se utilizó siempre en la preparación de todas las soluciones, agua libre de metales (agua redestilada sobre vidrio Pyrex y conservada en recipientes del mismo material).

Procedimiento:

Adoptaremos como condiciones iniciales de experimentación para el estudio de esta reacción, las indicadas por Sandell (39), salvo algunas modificaciones que hemos considerado convenientes e necesarias.

Un estudio posterior de la sensibilidad y especificidad de la reacción, con la variación de dichas condiciones, nos permitirá encontrar las óptimas.

Pipetear una parte alícuota conveniente de la muestra (que contenga menos de 0,007 mg de Zn) en un frasco Pyrex (de las características apuntadas); diluir con solución a-7 hasta un volumen de 10 ml. La muestra resultante deberá ser ligeramente ácida (0,01 a 0,03 N).

Agregar 5 ml de solución a-3 (solución buffer pH: 4,3) y 1 ml de solución a-4 (solución complejante). Agitar vigorosamente después del agregado de 10 ml de solución a-2. Nosotros hemos adoptado como tiempo de agitación 8 minutos a pesar de que Sandell indica 2 minutos, por haber observado que la coloración de los patrones seguía cambiando hasta ese tiempo. (Más adelante se verá la elección del tiempo óptimo de agitación).

Hemos también, aumentado el volumen de solución de ditizona utilizado en la extracción, de 5 a 10 ml, por exigirle así el tamaño de las cubetas del espectrofotocolorímetro usado.

GRAFICO N° 2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LA DITIZONA.

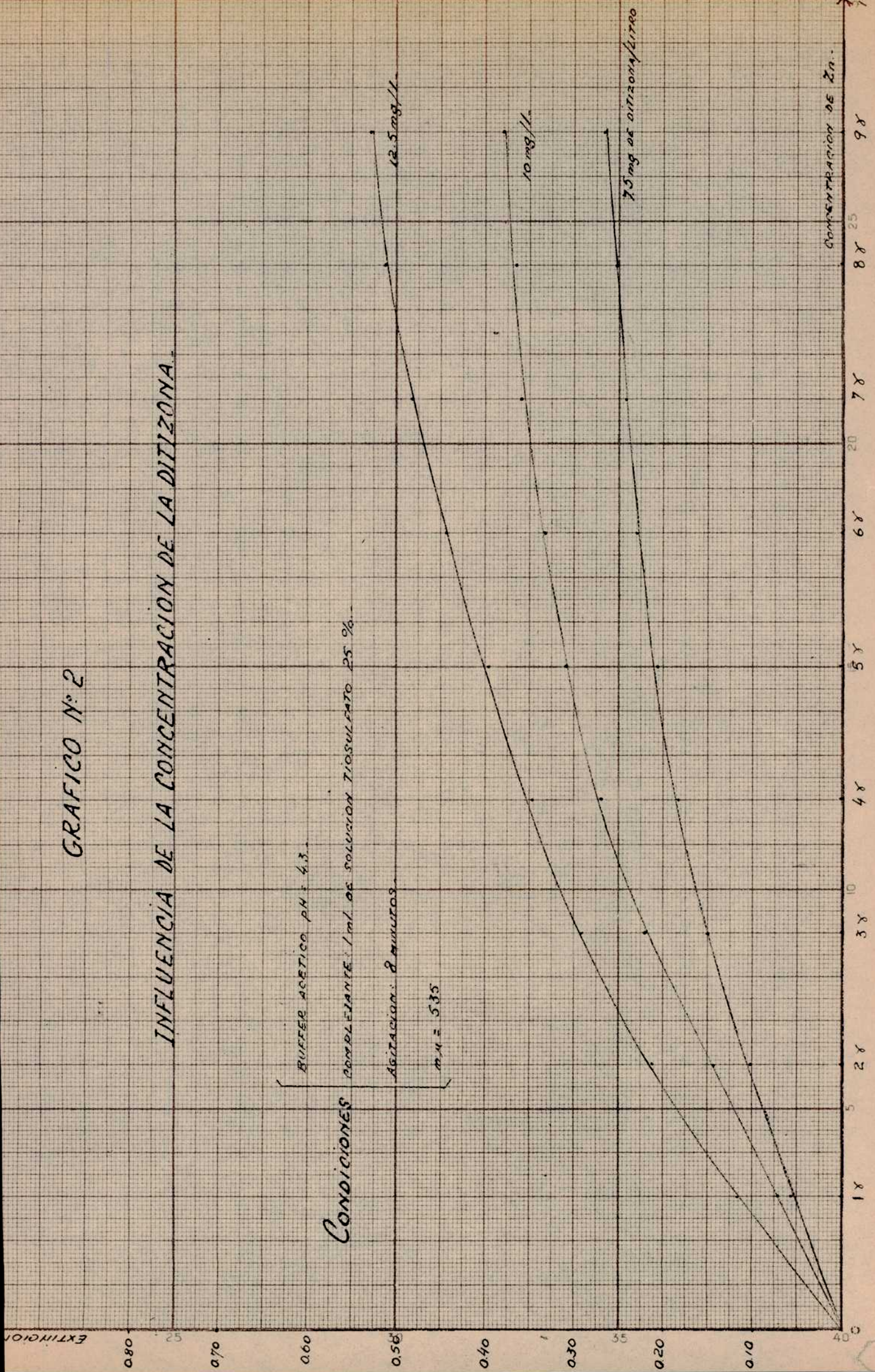
CONDICIONES

BUFFER ACETICO PH = 4.3.

COMPLEMENTO 1 ml. DE SOLUCION TIOSULFATO 25 %.

AGITACION: 2 MINUTOS.

$m\mu = 535$



Después de la agitación, extraer con un tubo-pipeta la porción de tetracloruro; dejarla decantar en el mismo si algo de la fase acuosa hubiese penetrado en él; vertirla en la cubeta del espectrofotocolorímetro; (perfectamente seca); teniendo especial cuidado de que quede completamente libre de fase acuosa y por lo tanto límpida.

Leer su transmisión en el espectrofotocolorímetro adoptando como 100% de transmisión la de un blanco preparado de la siguiente manera: pipetear 10 ml de solución a-7 en un frasco Pyrex; agregar 5 ml de solución a-3, 1 ml de solución a-4 y 10 ml de solución a-2. Agitar y transferir a las cubetas del espectrofotocolorímetro en la forma indicada.

Una tonalidad azulada del blanco, diferente del tono verde característico de la ditizona pura, revela la incorrecta purificación de los reactivos. Las lecturas se harán con luz monocromática de longitud de onda igual a $535 \text{ m}\mu$.

b) Obtención de la curva de calibración en las condiciones iniciales adoptadas.

Se preparan varios tipos con cantidades conocidas de Zn y con las extinciones se construye una curva que relaciona las lecturas en el espectrofotocolorímetro con la cantidad de Zn. Los tipos se preparan pipeteando en los frascos Pyrex ya descritos una, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho y nueve ml de una solución diluida de Zn (a-6), que contiene 10 de Zn por ml y siguiendo la técnica indicada.

Paralelamente se prepara el ensayo en blanco. Se determina la transmisión de las soluciones en el espectrofotocolorímetro con $\lambda = 535 \text{ m}\mu$; el aparato se pone en 100% de transmisión con ensayo en blanco. Con los valores obtenidos (tabla N°2) se construyó la curva de calibración (gráfico N°2), que representa las extinciones en función de las concentraciones de Zn. La representación gráfica de los $-\log T$ (ver gráfico) revela que la solución coloreada no cumple la ley de Beer. La desviación en parte puede ser atribuida a que la monocromatización de la luz no es perfecta en el aparato utilizado.

Tabla N° 2

δ de Zn agregado al tipo	% T	Ext.	% T	Ext.	% T	Ext.
1	85,0	0,071	85,0	0,071	85,0	0,071
2	71,7	0,144	72,0	0,143	71,7	0,144
3	61,7	0,220	61,8	0,219	61,7	0,220
4	54,5	0,264	54,5	0,264	54,5	0,264
5	50,3	0,308	50,3	0,308	50,3	0,308
6	46,5	0,333	46,6	0,332	46,6	0,332
7	44,8	0,359	44,8	0,359	44,7	0,360
8	43,2	0,365	43,1	0,366	43,4	0,363
9	41,7	0,380	41,9	0,388	41,5	0,382

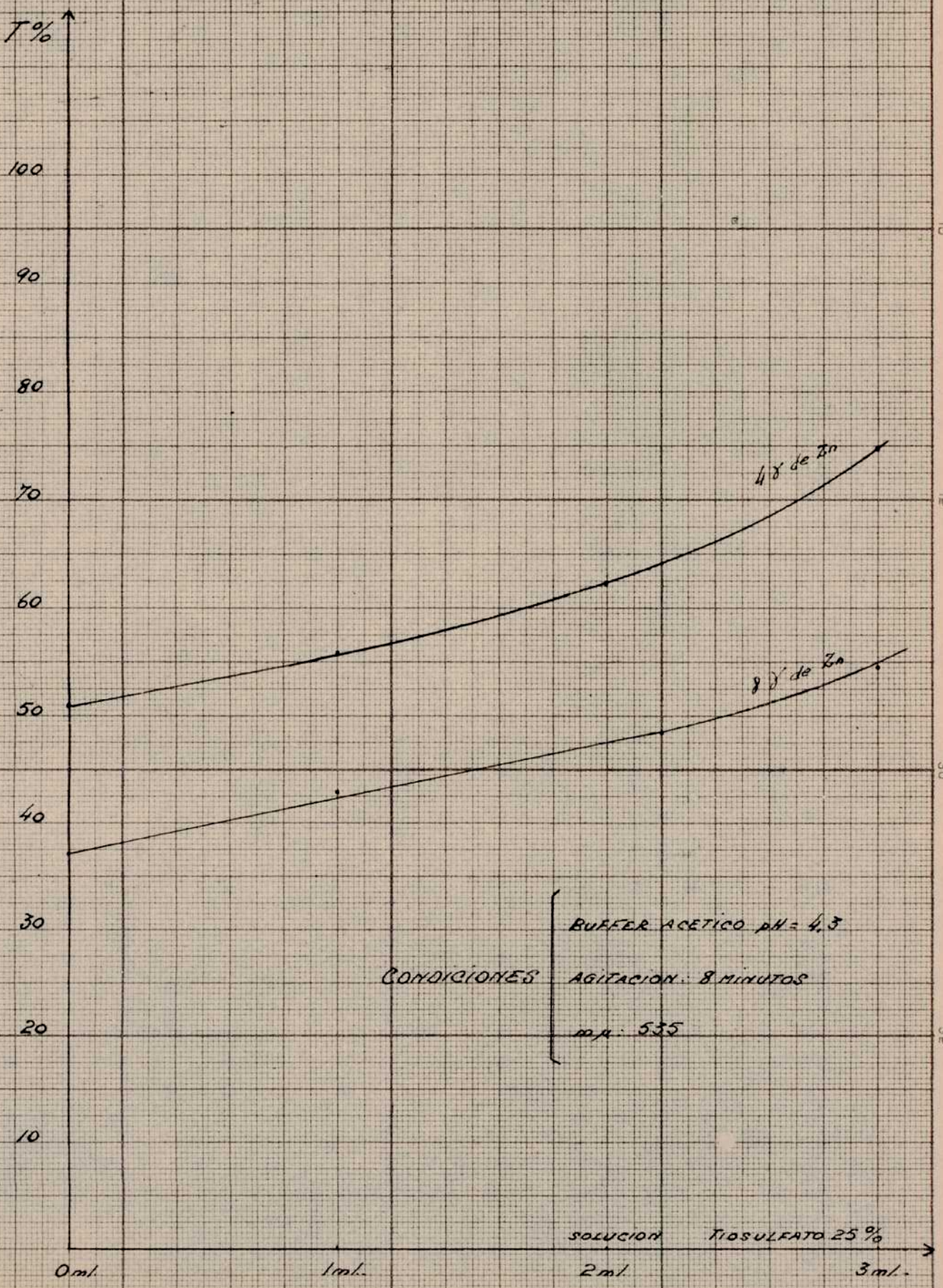
o) Influencia del agregado de solución de tiosulfato.

Se prepararon varios tipos con solución diluida de Zn (a-6) siguiendo la técnica indicada y simultáneamente los mismos tipos aplicando idéntico procedimiento, pero sin el agregado del ml correspondiente de solución de tiosulfato. Los resultados que se consignan en la tabla N°3 indican que el agregado de solución complejante disminuye la sensibilidad de la reacción en soluciones puras de Zn. Procediendo de idéntica manera, no ya con soluciones puras, sino con soluciones que además de Zn contenían otros cationes interferentes (Cu, Pb, Bi, Hg, Ag) se observó que el agregado de tiosulfato es indispensable pues sin él se obtienen tonalidades resultantes del color del ditizonato de Zn (violeta-rojizo), de la ditizona pura (verde) y de los ditizonatos de los metales interferentes (amarillos, anaranjados, etc.). El agregado de tiosulfato disminuye la sensibilidad de la reacción y lógicamente a mayor agregado, mayor será esa disminución. Buscaremos en consecuencia la cantidad óptima de tiosulfato que preserve la especificidad de la reacción, no disminuya notablemente su sensibilidad.

La tabla N°4 consigna los valores obtenidos al preparar un mismo tipo

GRAFICO N.º 3

VARIACION DE LA TRANSMISION EN FUNCION DE LA CANTIDAD DE TIOSULFATO AGREGADO COMO COMPLEJANTE



CONDICIONES

- BUFFER ACETICO pH = 4,3
- AGITACION: 8 MINUTOS
- m_λ: 535

SOLUCION TIOSULFATO 25%
0 ml. 1 ml. 2 ml. 3 ml.

con cantidades de tiosulfato variable.

Vemos que la disminución de la sensibilidad oscila desde casi 40% para el tipo ^{más} menos concentrado, hasta casi 20% para el concentrado, al triplicar la cantidad de tiosulfato agregado.

Aplicándose el método del color mezcla solamente para muestras donde la concentración de iones interferentes, es pequeña y siendo éste precisamente nuestro caso (aguas de consumo) se hace innecesario el aumento de la cantidad de tiosulfato que reportaría la desventaja de disminuir excesivamente la sensibilidad.

De las experiencias realizadas inferimos:

1°) En el caso de soluciones puras de Zn es conveniente para la sensibilidad del método, no agregar tiosulfato.

2°) Si existen otros cationes capaces de reaccionar con la ditizona, es indispensable el agregado del complejante.

3°) El agregado de un ml de solución de tiosulfato al 25% (250 mg en los 16 ml de la fase acuosa) es suficiente para complejar los cationes interferentes que puedan estar presentes sin disminuir excesivamente la sensibilidad.

Tabla N° 3

Ø de Zn agregado	T % del tipo con tiosulfato	T % del tipo sin tiosulfato
1	85,0	79,2
1	85,0	79,0
3	61,8	55,3
3	61,7	55,4
5	50,3	43,5
5	50,2	43,5
7	44,8	38,3
7	44,7	38,5

Tabla N° 4

δ de Zn agregado	ml de solución de tiosulfato agregado	T %
4	0	51,1
4	1	55,8
4	2	62,3
4	3	74,8
8	0	37,2
8	1	43,0
8	2	48,4
8	3	54,5

d) Determinación de la concentración óptima de ditizona.

En la tabla N° 5 figuran los valores de las transmisiones correspondientes a los mismos tipos de Zn, usando 3 soluciones de distinta concentración. Observando los datos obtenidos y la representación gráfica de las extinciones correspondientes (gráfico N°2), hemos elegido como concentración de ditizona más conveniente 12,5 mg/l, pues respecto a las otras ensayadas presenta la ventaja de aumentar la sensibilidad de la reacción.

No conviene un mayor aumento de la concentración de ditizona, pues de esa manera si en verdad aumentaría la sensibilidad de los tipos de menor concentración, disminuirían las diferencias para los más concentrados.

Tabla N° 5

Zn agregado δ	T % para conc. de ditizona 7,5 mg/l	Ext.	T % para conc. de ditizona 10mg/l	Ext.	T % para conc. de ditizona 12,5 mg/l	Ext.
1	87,9	0,056	85,0	0,071	76,5	0,116
2	79,1	0,102	71,7	0,144	61,2	0,213
3	70,8	0,150	61,7	0,220	50,9	0,293
4	65,8	0,182	55,7	0,258	45,0	0,347
5	62,2	0,206	50,3	0,308	40,0	0,398
6	58,9	0,230	46,5	0,333	36,0	0,444

7	57,3	0,242	44,8	0,359	32,8	0,484
8	55,9	0,253	43,2	0,365	30,7	0,513
9	54,2	0,266	41,7	0,380	29,5	0,530

c) Efecto de pequeñas variaciones de la concentración de ditizona.

Una vez determinada la concentración óptima de ditizona (12,5 mg/l) se determinó el efecto que sobre la transmisión tienen pequeñas variaciones de la concentración de ditizona.

Con ese fin se efectuaron recuperaciones de cantidades conocidas de Zn, con la técnica indicada, variando en pequeña proporción la concentración de ditizona. En la tabla N° 6 se observa que la recuperación de Zn está dentro de los límites de error aceptados. Esto se debe a que se utiliza una longitud de onda tal que para ella la absorción debida a la ditizona es pequeña; no así la debida al ditisonado formado.

Las variaciones de la concentración de ditizona deben ser considerables para influir los resultados apreciablemente.

Tabla N° 6

Conc. de ditizona mg/l	Zn agregado δ	T %	Zn recuperado δ	error absoluto δ	error relativo
12,0	2	62,5	1,90	-0,10	-5 %
12,0	2	62,0	1,92	-0,08	-4 %
12,5	2	61,2	2,00	0	0 %
12,5	2	61,0	2,02	0,02	1 %
13,0	2	59,4	2,12	0,12	6 %
13,0	2	59,6	2,10	0,10	5 %

f) Variación de la transmisión en función del pH.

Manteniendo constantes las demás variables se hicieron determinaciones modificando la concentración ácida de la solución.

Se prepararon tipos con cantidades conocidas de Zn a pH 4, 4,5, 5, y 6 aplicando la siguiente técnica: en vasos de precipitación se pipetea cantidades conocidas de Zn, se diluye a 10 ml con solución a-7. Se

agrega posteriormente 5 ml de solución buffer de pH 4 , 4,5 , 5, y 6 según el pH deseado, preparadas según lo indicado en a) con cantidades de solución de acetato de sodio 2N y ácido acético 2N, variables.

En todos los casos el pH se ajustó y controló usando potenciómetro con electrodo de vidrio.

El contenido de los vasitos se pasó a los frascos de agitación Pyrex donde se continúa aplicando la técnica ya descrita; finalmente se efectúa la lectura en el colorímetro.

Se tomó como 100 % de transmisión la de un blanco preparado con el buffer correspondiente y para $\lambda = 535 \text{ m}\mu$.

Tabla N° 7

Fijo conteniendo 30 de Zn (en los 10 ml de muestra)

$\text{m}\mu$	T % a pH 3	T % a pH 4	T % a pH 4,5	T % a pH 5	T % a pH 6
400	22,9	25,8	27,3	28,0	36,0
450	27,0	32,0	35,3	37,3	50,4
500	65,3	48,0	43,1	37,8	41,2
515	-	-	-	-	39,8
520	90,2	57,3	48,2	39,7	40,2
535	98,8	64,5	54,4	45,7	47,7
558	-	-	-	-	100,0
560	99,2	88,7	87,4	84,9	-
567	-	-	-	100,0	-
570	-	-	100,0	-	-
575	-	95,7	-	-	-
580	76,8	94,1	-	-	-
595	-	-	100,0	-	-
600	53,9	80,1	97,1	-	-
625	43,4	70,2	87,8	-	-
650	55,0	78,7	93,0	-	-

Tabla N°8

Tipo conteniendo 60 de Zn.(on 10 ml de muestra)

mμ	T % a pH 3	T % a pH 4	T % a pH 4,5	T % a pH 5	T % a pH 6
400	23,4	27,0	36,1	33,1	29,1
435	-	-	-	-	46,1
440	-	-	53,3	49,6	-
450	29,3	37,3	52,3	48,8	45,2
500	64,8	42,8	49,3	40,6	34,0
515	-	-	-	39,8	-
520	87,6	46,9	50,3	40,1	31,9
535	96,3	53,8	57,1	45,9	36,8
542	100,0	-	-	-	-
555	-	-	100,0	-	-
558	-	-	-	100,0	-
560	-	90,8	-	-	90,8
563	-	-	-	-	100,0
565	100,0	100,0	-	-	-
580	84,2	-	-	-	-
600	61,5	-	-	-	-
617	-	100,0	-	-	-
625	50,7	98,2	-	-	-
630	61,0	99,4	-	-	-

Tabla N° 9

Tipo conteniendo 98 de Zn. (en los 10 ml de muestra)

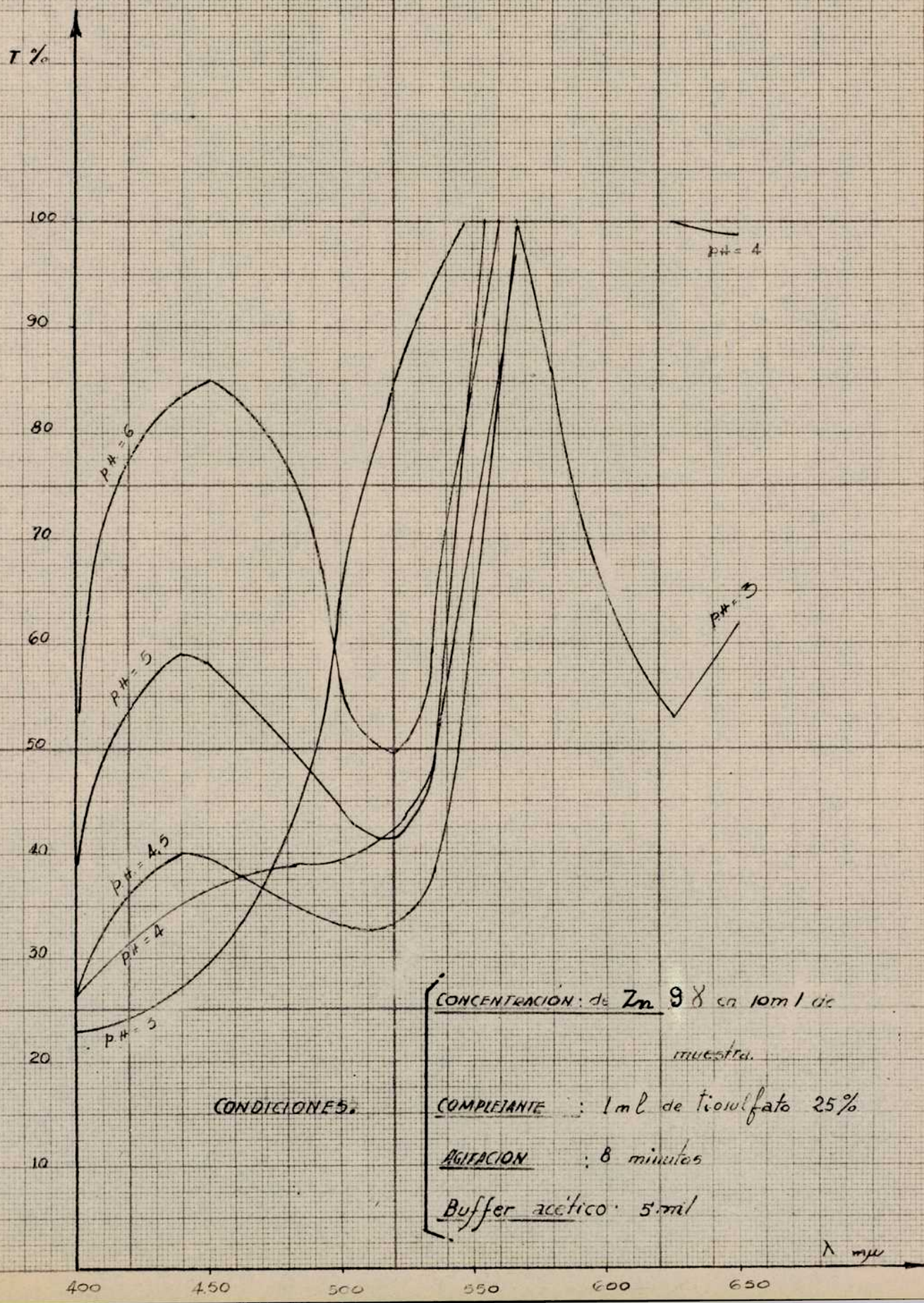
$m\mu$	T % a pH 3	T % a pH 4	T % a pH 4,5	T % a pH 5	T % a pH 6
400	22,9	26,3	26,4	38,1	53,2
440	-	-	40,1	59,0	-
450	29,3	36,9	39,4	58,3	85,0
500	63,9	39,0	33,2	44,3	55,7
520	85,1	41,6	32,7	42,0	49,6
535	94,8	48,7	38,2	47,9	59,0
545	100,0	-	-	-	-
550	-	-	-	-	100,0
555	-	-	-	100,0	-
560	-	84,9	82,5	-	-
567	100,0	100,0	100,0	-	-
580	86,0	-	-	-	-
600	64,1	-	-	-	-
625	53,0	100,0	-	-	-
650	62,1	98,7	-	-	-

De la observación de las tablas y gráficos anteriores puede inferirse que la longitud de onda más conveniente, cualquiera sea el pH a que se trabaje y la concentración de los tipos es, sin duda alguna 520 $m\mu$, por ser allí donde se observan los mínimos de transmisión de todas las curvas trazadas.

El gráfico N°7 muestra que la zona óptima de pH para todos los tipos es la comprendida entre 4,5 y 5. Esa zona es conveniente también, para el empleo del tiosulfato como complejante, pues allí forma sin ninguna dificultad complejos con los metales que pudieran interferir en la reacción. Además no siendo la reacción del medio muy ácida, no hay posibilidad de que se produzca descomposición del tiosulfato, o bien si ello ocurre, sucederá muy lentamente.

Hemos ensayado la influencia de dos cationes interferentes a distin-

GRAFICO N° 4. INFLUENCIA DEL pH y DE LA LONGITUD DE ONDA.



CONDICIONES:

- CONCENTRACION: de Zn 98 en 10ml de muestra.
- COMPLEMENTANTE : 1ml de tiosulfato 25%
- AGITACION : 8 minutos
- Buffer acético: 5ml

GRAFICO N°5

INFLUENCIA DEL pH Y DE LA LONGITUD DE ONDA.

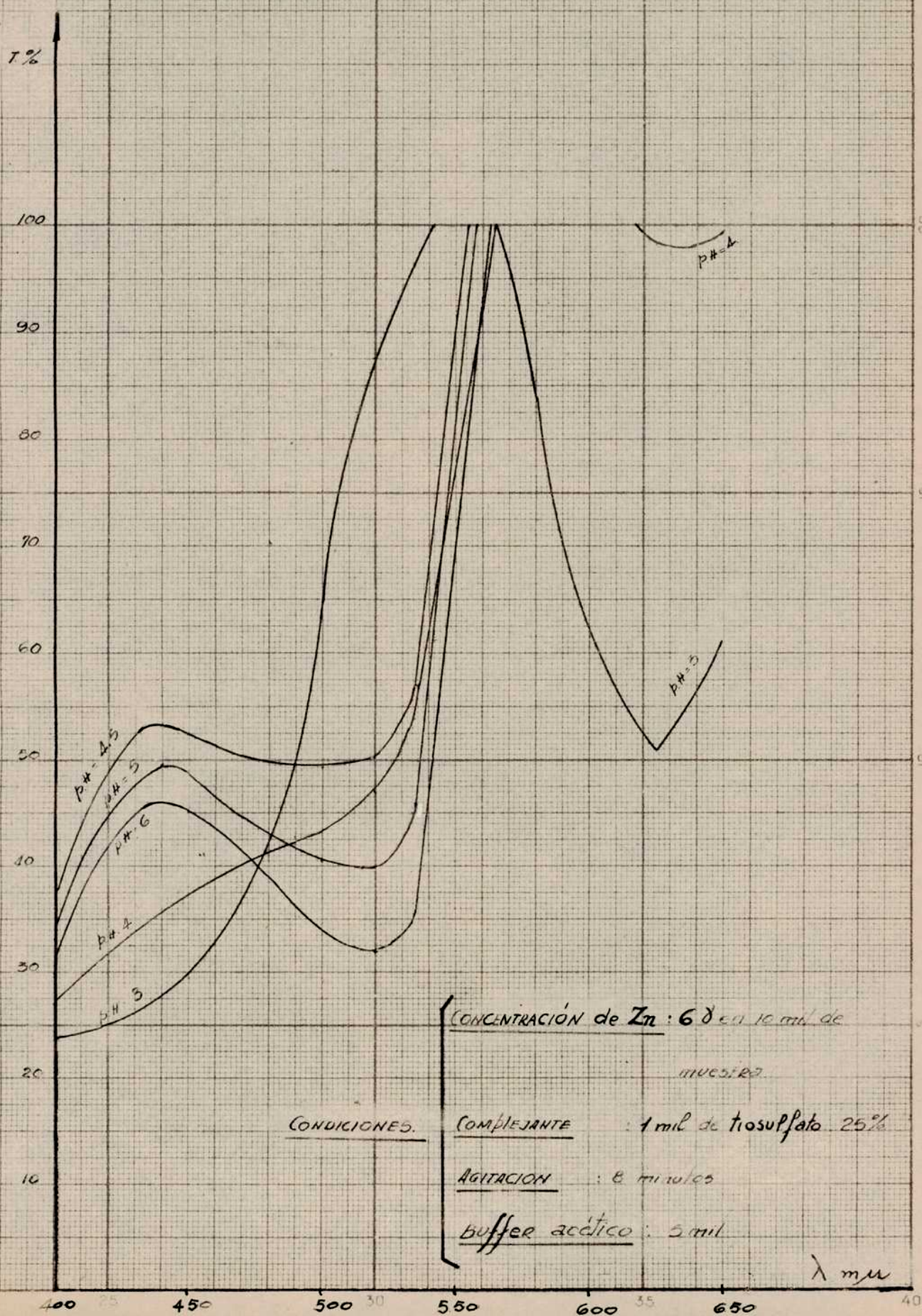


GRAFICO N°6. INFLUENCIA DEL pH Y DE LA LONGITUD DE ONDA.

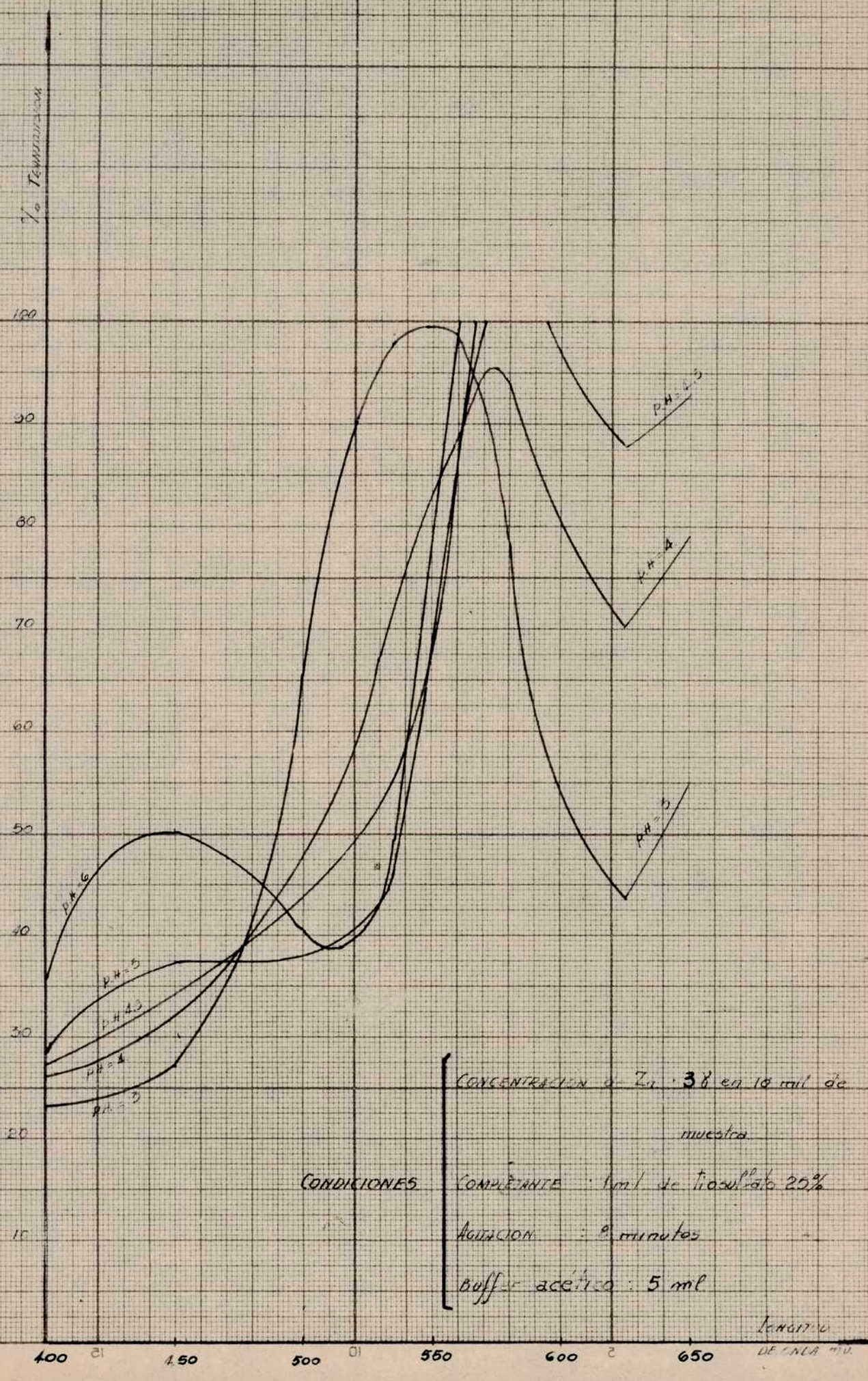
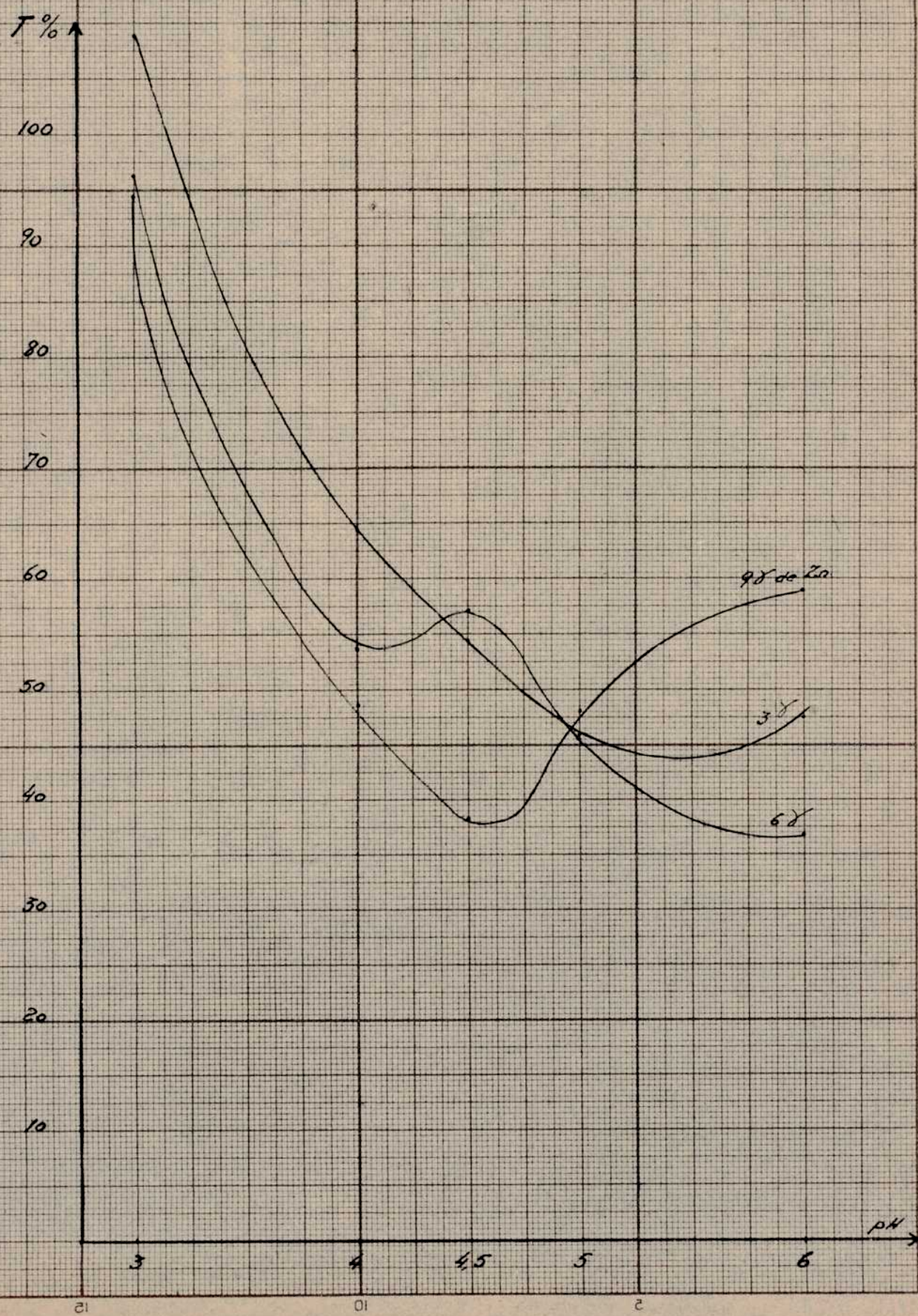


GRAFICO N° 7.

INFLUENCIA DEL pH.



tos pH y la acción complejante del tiosulfato sobre ellos.

Hemos elegido Pb y Cu por ser común encontrarlos en aguas de consumo, sobre las cuales estudiaremos el método.

Ensayos a pH 5,5 :

	T %
1) Tipo cero (ensayo en blanco).....	100,0
2) Tipo cuyo contenido en Zn es 4 γ en 10 ml de muestra. No se agregó tiosulfato.....	35,5
3) Tipo cuyo contenido en Zn es 4 γ en 10 ml de muestra. Se agregó tiosulfato.(1.ml.).....	38,4
4) Tipo conteniendo 4 γ de Zn y 5 γ de Cu. Se agregó 1 ml de tiosulfato.....	36,5
5) Tipo conteniendo 4 γ de Zn y 5 γ de Cu. No se agregó tiosulfato.....	39,9
6) Tipo conteniendo 4 γ de Zn y 3 γ de Pb. No se agregó tiosulfato.....	36,9
7) Tipo conteniendo 4 γ de Zn y 3 γ de Pb. Se agregó 1 ml de tiosulfato.....	36,0

Ensayos a pH 4 :

1°) igual que 1).....	100,0
2°) " " 2).....	52,1
3°) " " 3).....	67,4
4°) " " 4).....	64,1
5°) " " 5).....	49,3
6°) " " 6).....	49,9
7°) " " 7).....	66,0

Ensayos a pH 5 :

1°) igual que 1).....	100,0
2°) " " 2).....	27,2
3°) " " 3).....	28,2
4°) " " 4).....	28,2
5°) " " 5).....	29,9
6°) " " 6).....	28,7
7°) " " 7).....	28,1

Como se podrá apreciar por los resultados obtenidos, también la zona de pH, próxima a 5 es la más conveniente.

Se adoptará como pH óptimo de la reacción 4,9

g) Variación de la transmisión con el tiempo de agitación.

Con la solución diluida de Zn (a-6) se preparó el tipo de 70 y 90 siguiendo la técnica indicada, pero agitando enérgicamente, durante distintos tiempos consignados en la tabla N°10.

Tabla N° 10

γ de Zn agregado	tiempo de agitación en minutos	Δ T	Zn recuperado γ	diferencia δ	diferencia %
7	1	59,7	3,3	3,7	52,8
7	3	48,9	5,3	1,7	24,3
7	5	46,0	6,25	0,75	10,7
7	7	44,8	7	0	0
7	10	44,8	7	0	0
9	1	58,2	3,5	5,5	61,1
9	3	53,1	4,45	4,55	49,4
9	5	43,0	8,05	0,95	10,5
9	7	41,7	9	0	0
9	10	41,5	9	0	0

La formación del ditizonato de Zn, no es instantánea como se verá, sobre todo en presencia de tiosulfato, como lo dicen Fischer y Leopoldi en sus trabajos.

Si bien ya a los 7 minutos de agitación se logra una extracción cuantitativa del Zn agregado, se fijará en 10 minutos el tiempo de agitación en rutina con el objeto de compensar las variaciones individuales.

Estos valores fueron leídos en la curva de calibración en el trazado de la cual se adoptó un tiempo de agitación de 8 minutos.

h) Variación de la transmisión con el tiempo.

Se prepararon varios tipos de concentración conocida de Zn, de acuerdo a la técnica indicada, efectuando las lecturas en el colorímetro a la 1/2 hora, a las 2 horas, a las 24 horas y a las 48 horas.

Los tipos fueron guardados en la oscuridad y a una temperatura aproximada de 18°C.

Los valores obtenidos figuran en la tabla N° 11.

Tabla N° 11

Zn agregado γ	T %			
	1/2 h.	2 h.	24 h.	48 h.
1	85,0	85,0	85,7	87,0
3	61,7	61,8	62,0	64,0
5	50,3	50,2	50,5	53,0
7	44,8	44,8	45,0	47,0

Al cabo de 24 h. se observa una pequeña variación, que se acentúa aún más a las 48 h., debida a una probable descomposición de la ditizona.

Cabe señalar también que en la fase acuosa se observa al transcurrir el tiempo, la aparición de una opalescencia debida a la lenta descomposición que va experimentando el tiosulfato. Debe, entonces, en esas circunstancias tenerse especial cuidado, al transvasar la capa de tetracloruro de carbono, que ésta pase completamente límpida.

Por todo lo expuesto, es conveniente efectuar las lecturas en el colorímetro, o bien la comparación directa, cuando ella tenga lugar, lo más rápidamente posible después de haber efectuado la reacción. Sólo en caso de necesidad, los tipos guardados con las precauciones debidas, podrán utilizarse dentro de las siguientes 24 horas, con una relativa seguridad.

1) Obtención de la curva de calibración en las condiciones óptimas de experimentación.

El análisis realizado nos ha permitido encontrar las condiciones óptimas de experimentación,

pH 4,9
 agregado de tiosulfato..... 1 ml de solución 25 %
 concentración de ditizona,..... 12,5 mg/l
 longitud de onda..... 520 m μ
 tiempo de agitación..... 10 minutos

Soluciones modificadas:

- b-1 Solución concentrada de ditizona: 0,0125 % (peso/volumen) en Cl₄C .
 b-2 Solución diluida de ditizona al 0,00125 % (peso/volumen) en Cl₄C puro. Esta solución debe ser preparada por dilución de la anterior, antes de cada serie de determinaciones.
 b-3 Solución buffer (pH 4,8). 100 ml de solución 2N de ácido acético y 350 ml de solución 2N de acetato de sodio. Para preparar y purificar esta solución ver punto a) de apartado 3°.
 b-4 Solución de tiosulfato de sodio al 25 %. Idéntica a a-4.
 b-5 Solución patrón de Zn (concentrada). Idéntica a a-5.
 b-6 Solución patrón de Zn (diluida). Idéntica a a-6
 b-7 Solución 0,01 N de ClH . Idéntica a a-7.

Se preparan los patrones con cantidades conocidas de Zn, utilizando la técnica conocida, salvo las modificaciones indicadas. Se construye la curva que relaciona las extinciones con la concentración de Zn. (Gráfico N°8). La representación de los $-\log T$, revela que la ley de Beer no se cumple para el ditizonato de Zn en las condiciones de nuestro estudio. La desviación en parte puede ser atribuida a que la monocromatización de la luz no es perfecta en el aparato utilizado.

La cantidad mínima de Zn que puede determinarse con precisión por el método descripto es 1/2 δ .(en los 10 ml de muestra)

Cantidades menores que ésta no son recuperadas cuantitativamente.

Tabla N°12

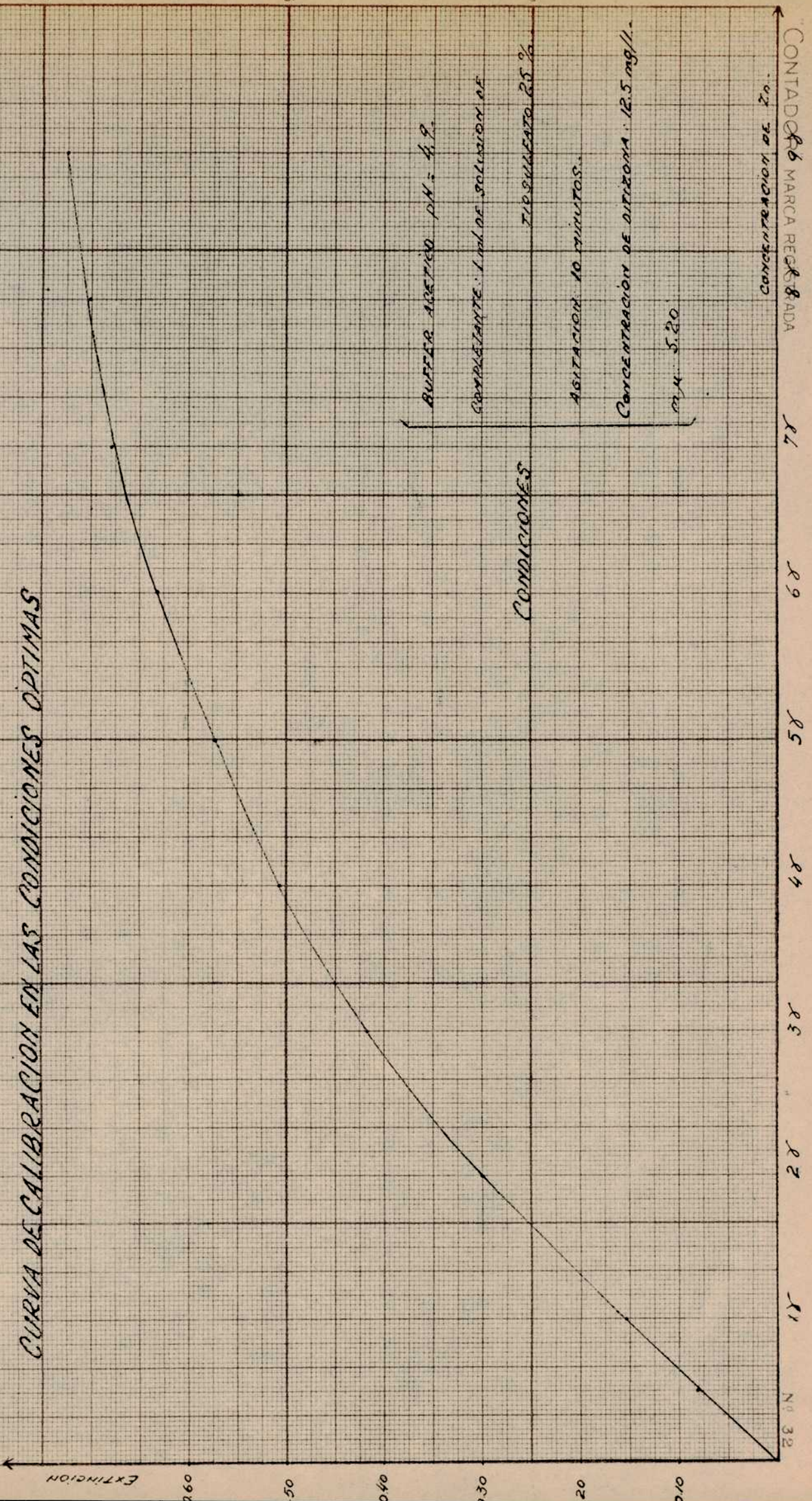
Zn agregado δ	T %	Ext.	T %	Ext.	T %	Ext.
1/2	82,9	0,082	83,1	0,080	82,9	0,082
1	70,1	0,154	70,0	0,255	70,0	0,155
2	50,1	0,300	50,2	0,299	50,1	0,300

3	38.2	0.418	38.4	0.416	38.3	0.417
4	31.2	0.506	31.2	0.506	31.0	0.509
5	26.6	0.575	26.8	0.572	26.2	0.582
6	23.0	0.638	23.3	0.633	23.2	0.635
7	20.9	0.680	20.9	0.680	20.6	0.686
8	19.8	0.703	20.0	0.699	19.8	0.703
9	18.7	0.728	18.7	0.728	18.8	0.726
10	17.6	0.755	17.2	0.765	17.5	0.757

----- . -----

GRAFICO N.º 8

CURVA DE CALIBRACION EN LAS CONDICIONES OPTIMAS



4° Estudio de las posibles interferencias en aguas de consumo.

- a) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Pb.
 - b) " " " " " " " Fe.
 - c) " " " " " " " Ca.
 - d) " " " " " " " Mn.
 - e) " " " " " " " As.
 - f) " " " " " " " Al.
 - g) " " " " " " " materia orgánica.
 - h) " " " " " " " Cl_2 libre.
- i) Recuperación de Zn en presencia de otros elementos que no son componentes normales en aguas de consumo.

Se estudió la influencia que tienen en la reacción algunos iones que suelen encontrarse en agua de consumo, con el objeto de determinar su posible interferencia, estableciendo en caso de ser necesario y cuando ello sea posible, la forma de eliminarla.

En todos los casos se aplicó la técnica empleada para el trazado de la curva de calibración, es decir en frascos de agitación Pyrex se pipetearon cantidades conocidas de Zn y de otros elementos cuya interferencia se quiere estudiar.

a) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Pb .

Límite máximo de Pb tolerado en aguas de consumo: 0,05 mg/l .

Soluciones utilizadas: 1 ml = 100% de Pb: 17,4 mg de $(NO_3)_2Pb$ se disolvieron en 100 ml de agua bidestilada.

1 ml = 10% de Pb : preparada por dilución de la anterior.

1 ml = 1% de Pb : preparada por dilución de la primera.

De ellas se hacen los agregados correspondientes.

Las cantidades ensayadas superan ampliamente los límites establecidos (100% en 10 ml de muestra corresponden a 10 mg/l). Por lo tanto la recuperación de Zn es satisfactoria en aguas de consumo cuyo contenido de Pb oscila comúnmente alrededor de 0,05 mg/l , aún cuando el pequeño contenido en Zn imponga una concentración de la muestra.

Tabla N° 13

Zn agregado δ	Pb agregado δ	T %	Zn recuperado δ	diferencia %
2	1	50,3	2	0
2	5	50,0	2	0
2	10	50,7	1,97	1,5
2	100	51,0	1,95	2,5
6	1	23,1	6	0
6	5	23,0	6	0
6	10	23,3	5,95	0,43
6	100	23,9	5,75	4,16

b) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Fe .

Límite máximo de Fe, tolerado en aguas de consumo: 0,30 mg/l.

Soluciones utilizadas :

1 ml = 100δ de Fe : se pesaron 48,3 mg de $Cl_2Fe \cdot 6H_2O$ que se disolvieron en 100 ml de agua bidestilada.

1 ml = 10δ Fe : se preparó por dilución de la anterior.

1 ml = 1δ de Fe: se preparó por dilución de la primera.

con ellas se hicieron los agregados correspondientes.

Tabla N° 14

Zn agregado δ	Fe agregado δ	T %	Zn recuperado δ	diferencia %
2	3	50,1	2	0
2	10	50,4	1,95	2,5
2	20	50,3	1,97	1,5
2	40	50,2	2	0
2	100	49,5	2,03	1,5
2	500	49,0	2,08	4
6	3	23,1	6	0
6	10	23,0	6	0
6	20	22,9	6,05	0,83

6	40	23,2	6	0
6	100	22,7	6,2	3,33
6	500	22,9	6,05	0,83

Según lo apuntado el ión Fe^{+++} , no constituye interferencia hasta una concentración de 500 γ (500 γ en 10 ml equivalen a 50 mg/l).

Algunos autores han señalado una acción oxidante sobre la ditizona por parte de este elemento. Con las concentraciones empleadas, nosotros no hemos observado dicha acción.

c) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Cu .

Límite máximo de Cu para agua de consumo: 0,20 mg/l .

Soluciones preparadas:

1 ml : 100 γ de Cu: se pesan 0,0393 gr de $SO_4Cu.5H_2O$ y se disuelven en 100 ml de agua bidestilada.

1 ml : 10 γ de Cu : preparada por dilución de la anterior.

1 ml : 1 γ de Cu: preparada por dilución de la primera.

Tabla N° 15

Zn agregado γ	Cu agregado γ	T %	Zn agregado γ	diferencia %
2	2	50,3	2	0
2	4	49,4	2,05	2,5
2	6	44,8	2,35	17,5
2	8	43,6	2,45	22,5
2	10	42,0	2,60	30
2	20	40,4	2,75	32,5
6	10	22,4	6,20	3,33
6	2	22,9	6	0
6	20	22,0	6,45	7,50

La observación de los valores obtenidos nos dice:

1° Cuando la relación Cu/Zn es aproximadamente 1, el Cu no molesta en las determinaciones de Zn según la técnica estudiada.

2° Cuando la relación Cu/Zn es mayor que 2 se obtienen valores más altos que los correctos. Este error se acentúa a medida que aumenta la proporción de Cu respecto a la del Zn.

El caso común en aguas de consumo es precisamente aquél en que las cantidades de Cu son aproximadamente iguales o menores que el contenido en Zn, por lo cual, el método puede aplicarse con un margen de seguridad bastante amplio. Pero pudiéndose presentar el caso de tener que determinar Zn en aguas cuyas relación Cu/Zn fuera mayor que el aquí permitido (caso de aguas tratadas con sales de Cu), hemos revisado la bibliografía en busca de una técnica o modificación que salve dicho inconveniente. Sandell (39) aconseja la siguiente técnica:

A 50 ml de muestra se agregan 5 ml de citrato de sodio (o amonio) al 10 %. La reacción de la solución obtenida debe ser netamente básica; si no es así se corrige con NH_4OH libre de Zn, (el mismo que se usará en las determinaciones polarográficas).

Se agita con sucesivas pequeñas porciones de solución de ditizona al 0,01 % peso/volumen, en tetracloruro de carbono, hasta que la última porción no presente el color violáceo de los ditizonatos, sino el verde de la ditizona pura. Se reúnen los extractos de tetracloruro de carbono; se lavan con unos pocos ml de agua y se agitan vigorosamente con 10 ml de ClH 0,02 N. De esta manera algunos de los ditizonatos presentes en el tetracloruro son descompuestos por el ClH y así el Zn, Pb, etc. presentes pasan a la capa acuosa, quedando en el tetracloruro la mayor parte del Cu presente en la muestra original, lo mismo que el Ni y Co si los hubiere.

Se separa la fase acuosa y se vuelve a agitar el tetracloruro con otros 10 ml de ClH , para asegurar la correcta y total extracción del Zn.

Los extractos ácidos se diluyen a 50 ml, de los cuales se pipetea 10 ml. En esta muestra, aplicando la técnica habitual (método del color

mixto) se determina su contenido en Zn, libre ahora de la interferencia del Cu, que ha sido eliminado en su mayor parte.

Se aplicó esta técnica en una solución que contenía 0,200 mg/l de Zn y 1,2 mg/l de Cu .

Los resultados obtenidos figuran en la tabla adjunta.

Tabla N° 16

Zn en 10 ml de muestra δ	Cu en 10 ml de muestra δ	T %	Zn determinado δ	dif.
2	12	50	2	0

Otro método ha sido propuesto para la determinación de Zn en presencia de moderadas cantidades de Cu (48). Se basa en una combinación de pH, tiempo de agitación y diferentes solventes.

Barnes (48) afirma que 20 δ de Zn pueden agitarse durante 4 minutos a un pH 5,32 con una solución cloroformica de ditixena, sin que se extraiga Zn en cantidades medibles. (cantidades mayores que 100 δ muestran una pequeña extracción. En cambio, en esas condiciones el Cu es cuantitativamente extraído. En cambio, cuando el tetracloruro es usado como solvente, el Zn es extraído aunque lentamente.

Puede usarse la circunstancia anotada para realizar una previa extracción del Cu con solución cloroformica y luego una determinación del Zn usando solución de ditixena en tetracloruro y tiosulfato como complejante. Para aplicar el método sería necesario construir una curva de calibración en las condiciones anotadas (buffer de ácido cítrico-fosfato monosódico, pH 5,32, tiempo de agitación, etc.).

Esta técnica permite determinar hasta 5 δ de Zn en presencia de 15 δ de Cu.

d) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Mn .

Límite máximo de Mn en aguas de consumo: 0,20 mg/l

Se utilizaron las siguientes soluciones:

En 1 ml: 100 δ de Mn: se pesaron 0,036 gr de $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que se disolvie-

ron en 100 ml de agua bidestilada.

1 ml : 100 : se preparó por dilución de la anterior.

1 ml : 10 : se preparó por dilución de la primera.

Tabla N°17

Zn agregado δ	Mn agregado δ	T %	Zn recuperado δ	diferencia %
2	2	50,1	2	0
2	10	49,8	2,10	5
2	20	49,5	2,12	6
2	100	48,0	2,15	7,5
6	2	22,9	6,05	0,83
6	10	22,9	6,05	0,83
6	20	23,0	6,03	0,50
6	100	22,7	6,10	1,66

El Mn no interfiere en la concentración ensayada, es decir hasta 100 δ (100 δ en 10 ml equivalen a 10 mg/l), cantidad ésta que nunca se alcanza en aguas de consumo.

e) Recuperación de Zn en soluciones que contienen As.

Límite máximo del contenido de As en aguas de consumo: 0,12 mg/l .

Se utilizaron las siguientes soluciones:

1 ml : 1000 : se pesaron 0,0416 gr de $AsO_4HNa_2 \cdot 7H_2O$.

1 ml : 100 : se preparó por dilución de la anterior.

1 ml : 10 : se preparó por dilución de la primera.

Tabla N°18

Zn agregado δ	As agregado δ	T %	Zn recuperado δ	diferencia %
2	1	50,8	1,95	2,5
2	5	49,7	2,10	5
2	10	49,0	2,08	4

2	20	47,5	2,18	9
6	1	22,8	6,08	1,33
6	5	23,0	6	0
6	10	22,7	6,12	2
6	20	22,5	6,22	3,66

En las cantidades ensayadas el As no interfiere en las determinaciones, 20 γ en 10 ml equivalen a 2 mg/l, cantidad raramente alcanzada en aguas de consumo.

f) Recuperación de Zn en aguas que contienen Al .

La presencia de Al sobre todo en aguas tratadas, es muy común.

Soluciones utilizadas:

1 ml = 100 γ : se disolvieron 0,0893 gr de $Cl_3Al.6H_2O$ en 100 ml de agua bidestilada.

1 ml = 10 γ : se preparó por dilución de la anterior.

1 ml = 1 γ : se preparó por dilución de la primera.

Tabla N°19

Zn agregado γ	Al agregado γ	T %	Zn recuperado γ	diferencia γ
2	1	51,7	1,92	4,0
2	5	50,0	2	0
2	10	50,3	1,99	0,5
2	20	52,0	1,90	5
6	1	23,0	6	0
6	5	23,5	5,90	1,66
6	10	22,9	6,05	0,83
6	20	22,7	6,12	2

Las cantidades ensayadas (20 γ en 10 ml equivalen a 2 mg/l) superan ampliamente las cantidades que se puedan encontrar en un agua de consumo, cuyo contenido en Al, generalmente no es mayor que 0,20 mg/l.

Para contenidos mayores en Al, se usará, para completar la acción complejante del tiosulfato, oxalato de amonio (por cada mg de Al se necesitan 3 ó 4 mg de oxalato).

1 ml de oxalato de amonio al 5% (previamente purificada por agitación con solución de ditizona) hace posible la identificación de 2 γ de Zn en presencia de 14 mg de Al (relación 1 : 70.000).

No se aconseja usar tartrato como complejante, en lugar de oxalato, pues al pH considerado el tartrato reduce considerablemente la sensibilidad del ensayo para el Zn, en tanto que el oxalato no tiene ese efecto.

g) Recuperación de Zn en soluciones que contienen materia orgánica.

Se realizaron ensayos de recuperación de cantidades conocidas de Zn sobre un agua cuyo contenido en materia orgánica era extraordinariamente elevado, comparado con las muestras comunes de agua.

La cantidad de materia orgánica en una muestra de agua se mide aproximadamente por el "oxígeno consumido" que es el equivalente en oxígeno del permanganato de potasio consumido por la muestra en determinadas condiciones (49).

Las aguas utilizadas presentan los valores de "oxígeno consumido" que figuran a continuación:

muestra n° 37.434..... 1.060 mg/l

" n° 40.826..... 1.120 mg/l

Las aguas potables presentan como valores máximos 3 mg/l, de manera que las aguas usadas tienen una concentración mucho mayor, lo que proporciona un amplio margen de seguridad para los casos que se puedan presentar en la práctica.

Se realizaron para cada muestra, tres determinaciones paralelas según el método ya descrito, utilizando las aguas sin previa destrucción de materia orgánica :

1) Sobre una muestra que contiene 2 ml de solución diluida de Zn, (contiene en Zn: 2 γ).

2) Sobre una muestra (10 ml) que contiene 8 ml del agua elegida y 2 ml

de solución diluida de Zn.

3) Sobre una muestra que contiene 8 ml del agua elegida.

Si la materia orgánica no interfiere en la recuperación del Zn, debe cumplirse que: el valor obtenido en 1), más el obtenido en 3) debe ser igual al valor obtenido en 2).

Tabla N° 20

muestra de agua n°	Zn contenido en 8 ml γ	Zn agregado γ	Zn total determinado γ
37.434	0,6	2	2,55
40.826	0,5	2	2,45

Se realizó también la determinación de Zn, sobre las mismas aguas previa eliminación de materia orgánica. Se procedió de la siguiente manera :

Se pipeteó en un frasco Kjeldahl 25 ml de la muestra n° 40.826 filtrada; se agregó 1 ml de HNO_3 (e); se redujo el volumen a más o menos la mitad ; se agregó 1 ml de SO_4H_2 (e); se llevó a vapores blancos 2 veces; se agregó aproximadamente 15 ml de agua bidestilada; se neutralizó con NH_4OH usando como indicador papel rojo congo ; se pasó la muestra a un matraz de 25 ml y se diluyó a volumen.

Se realizó la determinación de Zn sobre 8 ml de la muestra así preparada.

Paralelamente se realizó un ensayo en blanco, con el objeto de conocer la cantidad de Zn contenido en los reactivos utilizado.

Tabla N° 21

Zn contenido en 8 ml de muestra γ	Zn contenido en 8 ml del ensayo en blanco γ	Zn contenido en 8 ml del agua original γ	muestra n°
1,60	1,02	0,58	37.434
1,52	1,02	0,50	40.826

Comparando los resultados que figuran en las tablas N° 20 y N° 21, se observa que a pesar de la enorme cantidad de materia orgánica que contiene el agua elegida, no interfiere en la determinación de Zn por la técnica estudiada, ya que la cantidad de Zn determinada cuando se elimina la materia orgánica, es la misma que se obtiene cuando la determinación se hace en su presencia.

h) Recuperación de Zn en soluciones que contienen Cl₂ libre.

Las aguas de consumo, generalmente son sometidas a procesos de cloración. En el momento de su análisis, ellas conservan aún algo de ese Cl₂ libre. Comúnmente su contenido no es mayor que 0,30 mg/l.

Siendo el Cl₂ un oxidante, hemos pensado en una posible acción de ese tipo sobre la ditiocena. Por ello, hemos realizado ensayos que nos permiten decidir al respecto.

Tabla N° 22

contenido en Zn mg/l	contenido en Cl ₂ mg/l	T %	Zn recuperado mg/l	diferencia %
0	0,60	100	0,	0
0,200	0,60	50,1	0,200	0
0,600	0,60	23,0	0,600	0

Como vemos, hasta la cantidad usada (0,60 mg/l), la cual es raramente alcanzada en aguas de consumo, el Cl₂ presente no afecta los resultados. Por lo tanto la determinación de Zn puede ser realizada sobre el agua sin previa eliminación de dicho elemento.

i) Recuperación de Zn en presencia de otros elementos que no son componentes normales en aguas de consumo.

Efectuada la reacción siguiendo la técnica acostumbrada, la observación de un color violeta o violeta-rojizo puede indicar no sólo la presencia de Zn, sino también la posible interferencia debida a aquellos

metales que no se complejan o que lo hacen en forma incompleta por el tiosulfato.

Son ellos: Co, Pd, grandes cantidades de Sn^{II} y Ni (éste en pequeña cantidad no molesta), o bien Cu y Cd que no han sido enmascarados por ser insuficiente la cantidad agregada de tiosulfato. Para decidir cuál es el catión interferente, se adoptó la siguiente técnica:

Efectuada la reacción, se divide la capa de tetracloruro de carbono en dos mitades que se colocan en sendos frascos Pyrex.

1° mitad: se agita con solución débilmente ácida saturada de SH_2 (8 ml de solución de acetato de sodio al 5%, más 1 ml de ClH_3), agitada previamente con ditizona para su purificación y haciendo pasar luego por unos minutos corriente de SH_2 . Esta solución debe prepararse en el momento de ser usada.

Hecho esto puede suceder :

- a) La capa de tetracloruro conserva su coloración primitiva. Esto sucede cuando los metales presentes son: Zn, Co o Ni, pues estos ditizonatos son estables en esas condiciones.
- b) El ditizonato de Ni se descompone parcialmente dando flúculos característicos en solución verde. Si ello sucede el catión interferente era Pd.
- c) La capa de tetracloruro se colorea de verde. Si ello sucede, los cationes interferentes son Cd, Cu o Sn^{II} pues los ditizonatos de estos metales se descomponen inmediatamente. Debe repetirse el ensayo aumentando su cantidad. De esta manera puede enmascararse el Cd o el Cu, pero no el Sn^{II} .

Eliminación de la interferencia debida al Sn^{II} .

Puede efectuarse de dos maneras :

- 1°) Oxidándolo a Sn^{IV} con unas gotas de solución de Cl_2Fe . El Sn^{IV} no interfiere en la reacción.
- 2°) Eliminándolo por volatilización. Para ello se agrega a la muestra 5 ml de una mezcla de Br_2 y BrH (20 ml de Br_2 más 100 ml de BrH); se evapora hasta sequedad sobre baño maría. El residuo se trata con un ml de agua regia; se evapora a sequedad y el residuo se disuelve con 10 ml de

ClE 0,01 N. Se sigue con esta muestra la técnica habitual.

Paralelamente se debe preparar un blanco con el objeto de determinar la cantidad de Zn presente en los reactivos utilizados, que se descuenta del valor total hallado.

Hemos preparado una muestra que contenía 5 gr/l de Sn^{II} y 0,600 mg/l de Zn. Aplicando el procedimiento indicado obtuvimos los valores siguientes.

Zn presente en 10 ml de muestra γ	Zn determinado en los 10 ml de muestra γ	diferencia γ
6	6,5	0,5

Aplicando la técnica de oxidación del Sn^{II} a Sn^{IV} sobre esta muestra, no hemos obtenido valores reproducibles, debido seguramente a la necesidad de agregar exceso de ión Fe para oxidar totalmente el Sn^{II} . El Fe en esa cantidad ejerció posiblemente su acción oxidante sobre la ditisona. De lo cual inferimos que la oxidación del Sn^{II} a Sn^{IV} es sólo factible con buenos resultados cuando la cantidad de Sn^{II} es pequeña.

Cuando en la primera mitad se observa lo indicado en a) o b) debe decidirse si el metal presente es Zn, Co, Ni o Pd. Para ello se utiliza la segunda mitad de la capa de tetracloruro.

2ª mitad: se agita con una solución de sulfuro de amonio preparada así: una parte de NH_3 (a) libra de Zn se diluye con 4 partes de agua bidestilada; se hace pasar por ella durante 5 minutos corriente moderada de SH_2 . Esta solución debe prepararse diariamente.

Efectuado esto puede observarse:

- La capa violeta o violeta-rojiza de tetracloruro es completamente decolorada por el sulfuro de amonio; esto indica que dicha coloración era debida exclusivamente al Zn presente. (siempre que el ensayo sobre la 1ª mitad con SH_2 no hubiese dado color verde)
- La capa de tetracloruro se decolora parcialmente con formación de flóculos oscuros en la solución verde. Esto indica presencia de Pd, el cual se debía la coloración violeta de la solución primitiva con Cl_4C .

e) La coloración violeta permanece inalterada pues el ditizonato de Co y el de Ni no son descompuestos por el sulfuro de amonio. Esto revela, que el catión interferente es Co o bien mucho Ni.

En presencia de Co, Ni o Pd o bien todos ellos simultáneamente, se deberá usar para el enmascaramiento una combinación de tiosulfato y cianuro de potasio, pues este último en solución débilmente ácida posee acción complejante sobre esos cationes.

Se utilizará una solución de CNK al 5% (purificada por agitación con solución de ditizona concentrada).

Para realizar la reacción cuando hay Co, Ni, o Pd presentes se sigue la técnica habitual hasta el agregado de tiosulfato inclusive. Se agrega luego, 1 ó 2 ml de solución de CNK (un ml enmascara 2,5 mg de esos cationes presentes en la muestra). Se completa el ensayo siguiendo la técnica acostumbrada.

Eliminación de la interferencia debida al Hg y la Ag.

Los ditizonatos de estos metales tienen una coloración amarilla que se advierte inmediatamente en la capa de tetracloruro. En las condiciones de trabajo del método estudiado, hemos comprobado que pequeñas cantidades de estos elementos no molestan (50-100 γ), pues el tiosulfato ejerce sobre ellos su acción complejante.

Pero para el caso que las cantidades presentes sean mayores, hemos ensayado una técnica propuesta por Fischer y Leopoldi (29).

Hemos preparado una solución que contenía 10 mg/l de Hg, 20 mg/l de Ag y 1 mg/l de Zn.

10 ml de esta solución se acidifican con 1-2 gotas de ClH. Se tratan con 2 ml de solución al 10% de hipofosfito de sodio (libre de Zn mediante agitación con solución de ditizona).

Se calienta agitando hasta ebullición; se mantiene algunos minutos a esa temperatura, hasta que el Hg y la Ag reducidos forman flóculos porosos. Se filtra; se lava con agua bidestilada y se extrae con algunos ml de solución concentrada de ditizona, con el objeto de eliminar el Hg y la Ag que en ese medio ácido son extraídos, aprovechando la cir-

constancia de que el Zn no lo es, eliminando así la Ag y el Hg que pudieran haber quedado. Se diluye la solución a 25 ml de los cuales se pipetea 10 , sobre los que se aplica la técnica acostumbrada.

Se obtuvo en el caso de nuestra muestra el valor que figura a continuación.

Contenido en Hg mg/l	Contenido en Ag mg/l	Contenido en Zn mg/l	Zn recuperado mg/l
10	20	1	0,93

El valor encontrado menor que el real se debe posiblemente a la coprecipitación del Zn con el Hg y la Ag reducidos.

Eliminación de la Interferencia debida al Bi.

El Bi se compleja perfectamente con el tiosulfato, por lo cual en las condiciones de nuestro ensayo no molestan cantidades moderadas de Bi, siempre que haya la suficiente concentración de tiosulfato para su enmascaramiento.

Para cantidades mayores de Bi, cuando éste no se completamente complejo, (cosa que no se puede dejar de advertir ,pues la capa de tetracloruro presenta un color amarillento sucio), bastará agregar por cada mg de Bi presente en la muestra una gota de sal de Seignette al 25% (purificada previamente por agitación con solución de ditizona concentrada).

_____ / _____

5° Aplicación del método estudiado a la determinación de pequeñas cantidades de Zn en aguas de consumo.

a) Usando un espectrofotocolorímetro (espectrofotocolorimetría)

b) Por comparación con una serie de patrones (colorimetría directa)

a) Usando un espectrofotocolorímetro.

Para la determinación de Zn en aguas naturales y de consumo aplicando el método estudiado se procede de la siguiente forma:

Pipetear 10 ml de muestra filtrada en un frasco Pyrex. Si la muestra tiene un pH superior a 7 , conviene agregar de 5 a 10 gotas de ClH 0,1N (preparado con agua bidestilado). Agregar 5 ml de solución buffer (solución b-3); 1 ml de solución de tiosulfato (solución de b-4); 10 ml de solución de ditizona (b-2). Agitar vigorosamente durante 10 minutos . Transferir , con un tubo-pipeta, a una cubeta del espectrofotocolorímetro tomándose como 100% de transmisión la de un blanco preparado como ya se ha indicado . Leída la transmisión , se calcula la extinción correspondiente y el contenido de Zn en la muestra mediante la curva de calibración.

Si la cantidad de Zn que contienen los 10 ml de muestra es superior a 7 u 8γ (0,700-0,800 mg/l) se empleará en la determinación un volumen menor que contenga como máximo esa cantidad ; se diluirá a 10 ml con solución b-7 y se continuará en la forma indicada.

Si la cantidad de Zn que contienen los 10 ml de muestra es inferior a una γ , conviene repetir la determinación sobre el agua concentrada. En general basta concentrar cuatro veces la muestra. Se procede así: 200 ml de agua filtrada se colocan en un vaso de precipitados , se acidifica con 3 gotas de ClH libre de Zn y se concentra hasta un volumen de , aproximadamente , unos 30 ml. Se trasvasa a un matraz aferado de 50 ml, lavando el vaso con agua bidestilada y se lleva a volumen con agua bidestilada.

10 ml de esta solución se pipetea en un frasco Pyrex. Se neutraliza con NH_4OH diluido (1 : 49) (indicador: papel rojo Congo). Se continúa en la forma indicada .

Conviene utilizar ClH e NH_4OH libres de Zn , preparados en la forma ya

descripta por destilación recogiendo sobre agua bidestilada, pero también pueden lograrse buenos resultados preparando un blanco en idénticas condiciones, determinando su contenido en Zn, que luego se descontará de la cantidad determinada en la muestra.

b) Per comparación con una serie de patrones (colorimetría directa).

La técnica es idéntica a la ya expuesta en a) con la salvedad que la determinación del contenido en Zn de las muestras, se hace por comparación con una serie de patrones preparados de igual manera con cantidades conocidas de Zn, usando para ello la solución a-6 (solución diluida de Zn).

Hemos comparado dos series de patrones que se obtuvieron con iguales cantidades de Zn (0 a 9 $\%$ pues con concentraciones mayores es dificultoso hacer la comparación), pero utilizando dos soluciones de ditizona: la a-2 y la b-2 (10 mg/l y 12,5 mg/l respectivamente).

Se observó:

Para los patrones de menor concentración (1 a 5 $\%$) los colores que se obtienen con solución a-2, son mucho más nítidos y definidos y por lo tanto más fáciles de diferenciar, lográndose precisar con certidumbre la 1/2 $\%$. Los otros patrones, sobre todo los que contienen 7 a 9 $\%$ presentan escasa diferencia, por lo que se hace más difícil su identificación.

Con solución de ditizona b-2 los colores de los primeros patrones (1 a 5 $\%$) son menos nítidos y por lo tanto presentan más dificultades de observación; los últimos patrones de esta serie presentan todos más definidos que los correspondientes, obtenidos con solución de ditizona a-2.

En definitiva, el aumento de la concentración de ditizona permite ampliar el número de patrones de la serie (hasta 9 $\%$ con solución b-2) dando tonos más definidos para los patrones más concentrados. En cambio, cuando se trata de la primera parte de la escala (1 a 5 $\%$) conviene la

utilización de la solución menos concentrada.

En resumen: 1° en las condiciones utilizadas y con solución de ditizona a-2 puede determinarse con certidumbre de $1/2 \delta$ cantidades de Zn desde $1/2 \delta$ a 6δ en los 10 ml de muestra. 2° En las condiciones estudiadas y con solución de ditizona b-2, pueden determinarse cantidades de Zn entre $1/2 \delta$ y 8δ con más facilidad, utilizando los patrones más concentrados que con los primeros de la serie.

La observación colorimétrica directa se hace transvasando la capa de tetracloruro de carbono (o bien la de tetracloruro juntamente con la acuosa) a un tubo Nessler de 50 ml, observando transversalmente sobre fondo blanco y con luz natural.

En la tabla N° 23, se consignan los resultados obtenidos en la determinación de Zn en aguas naturales y de consumo por el método estudiado (utilizando el espectrofotocolorímetro Coleman) y comparándolo con el polarográfico.

Como se observa el contenido de Zn en esas aguas es en general pequeño. Realizando la determinación sobre 10 ml de muestra, directamente, se puede determinar con precisión como cantidad mínima $1/2 \delta$ o sea 0,050 mg/l. Este límite es más que suficiente para análisis de rutina, sobre todo teniendo en cuenta las altas concentraciones de Zn permitidas en aguas destinadas al consumo.

Ahora bien, si se quiere aumentar la sensibilidad del ensayo sin realizar una previa concentración del agua, puede procederse de la siguiente manera:

Pipetear 50ml del agua; agregar 25 ml de solución buffer, 1 ml de solución de tiosulfato, 10 ml de solución de ditizona; agitar energicamente 20 minutos. Comparar con patrones preparados de idéntica manera con solución diluida de Zn, o bien leer la transmisión en el espectrofotocolorímetro; determinar su extinción y leer la cantidad de Zn en la curva de calibración obtenida con idéntica técnica.

Tabla N°23

Determinación del contenido de Zn en aguas naturales y de consumo.

Provincia o territorio	Sitio de extracción	Origen	Zn determinado	
			Por el método colorimétrico mg/l	Por el método polarográfico mg/l
*Capital Federal	Río de la Plata (natural)	superficial	0,023	< 0,5
" " "	Río de la Plata (tratada)	"	0,023	< 0,5
*Buenos Aires	Dolores	"	< 0,012	< 0,5
" "	Ayacucho	"	0,070	< 0,5
" "	Villa Celina	profunda	0,055	< 0,5
Santa Fe	Rosario	superficial	0,073	< 0,5
" " "	Río Paraná	"	0,038	< 0,5
" " "	Cañada de Gómez	"	< 0,012	< 0,5
" " "	" " "	"	0,010	< 0,5
*Córdoba	Río San Miguel	"	< 0,012	< 0,5
" " "	" " "	"	0,009	< 0,5
" "	Mina Clavero	"	0,163	< 0,5
" "	" "	"	0,102	< 0,5
" "	Río Cuarto	"	0,012	< 0,5
" "	Bell Ville (Río Tercero)	"	< 0,012	< 0,5
" "	Río Primero	"	< 0,012	< 0,5
Entre Ríos	Diamante (Río Paraná)	"	0,075	< 0,5
*Mendoza	Río Blanco	"	< 0,012	< 0,5
" "	Toma Río Mendoza	"	0,100	< 0,5
*Corrientes	Pase de los Embalses	profunda	0,015	< 0,5
" " "	" " " "	"	0,017	< 0,5
" "	Riacho Goya	superficial	0,205	< 0,5
San Luis	Nueva Galia	"	0,465	0,5

*Chubut	Río Chubut	superfi- cial	0,049	< 0,5
" "	Puerto Madryn (Río Chubut)	"	< 0,012	< 0,5
La Rioja	San Antonio	profundo	0,100	< 0,5
" "	Pozo N°1	"	0,080	< 0,5
*Santiago del Estero	Perforación	"	0,032	< 0,5
Chaco	Pampa del Infierno	"	0,530	0,5
"	Laguna Blanca	"	0,345	< 0,5

Se han hecho también los siguientes ensayos de recuperación con muestras de agua, a las que se agregaron cantidades conocidas de Zn.

Tabla N°24

Site de extracción	contenido en Zn del agua mg/l	cantidad de Zn agregado mg/l	concent. total de Zn mg/l	concent. total de Zn deter- minado mg/l	dif. %
Buenos Aires-Olavarría-Perforación	0,090	0,210	0,290	0,295	1,6
Buenos Aires-Villa Celina-Perforación	0,055	0,210	0,255	0,255	0
*Mendoza-Río Blanco	< 0,012	0,200	< 0,212	0,210	-
Mendoza-Yema Río Blanco	0,100	0,200	0,300	0,295	1,6
*Mendoza-Casa de Administración	0,015	0,200	0,215	0,235	9,3
Chaco-Pampa del Infierno	0,530	0,200	0,730	0,730	0
Chaco-Laguna Blanca	0,345	0,200	0,405	0,360	0,9
La Rioja-Casa de Administración	0,205	0,200	0,405	0,415	2,4
Entre Ríos-Diamante -Río Paraná	0,075	0,200	0,275	0,280	1,6
*Entre Ríos-Diaman- te-Consumo	0,017	0,200	0,217	0,210	3,2
" "	0,080	0,500	0,580	0,570	1,7
" "	0,080	0,500	0,580	0,575	0,8

Las aguas señaladas con * fueron concentradas a un cuarto de su volumen (según el procedimiento indicado) para efectuar la determinación de su bajo contenido en Zn.

Sobre estas aguas se puede llegar a precisar como menor cantidad 0,012 mg/l. Para las muestras que poseen un contenido menor, puede efectuarse una concentración mayor (* indica muestras que fueron concentradas a un décimo de su volumen) o bien, indicar su contenido como < 0,012 mg/l, cantidad más que suficiente para fines analíticos de rutina.

Una concentración al décimo del agua, no siempre es posible pues comienzan a precipitar las sales disueltas, lo que deberá tenerse en cuenta.

En resumen :

- a) Haciendo la determinación en el agua directamente, el valor menor que se puede determinar es 0,050 mg/l. De las aguas que nosotros hemos elegido al azar, más o menos el 50% de ellas, tenían un contenido en Zn superior a ese límite.
- b) Si se desea determinar una cantidad menor (hasta 0,012 mg/l) debe realizarse una concentración de la muestra al cuarto de su volumen.
- c) En algunos casos (no siempre) es posible realizar una concentración mayor que permita determinar una cantidad de Zn más pequeña.

Finalmente como una prueba más de que el método estudiado puede ser aplicado con excelentes resultados a aguas de consumo, hemos preparado una muestra de agua disolviendo en un litro de agua bidestilada, los elementos que comúnmente están presentes en las aguas de consumo, y en las concentraciones límites, fijadas por O S N .

Dureza total (en CO_2Ca)	200	mg/l
Cu^{++}	0,2	"
Pb^{++}	0,05	"
Fe^{+++}	0,3	"
Mn^{++}	0,2	"
Al^{+++}	0,2	"
Cl^-	700	"
SO_4^-	300	"

F ⁻	2	mg/l
V	0,5	"
As	0,12	"

Agregamos a esa solución 0,300 mg/l de Zn .Sobre 10 ml de la muestra así preparada ,aplicamos la técnica habitual, obteniendo los resultados que figuran a continuación:

Zn agregado mg/l	Zn determinado mg/l	diferencia
0,300	0,297	1

————— • —————

6° Comparación de los resultados obtenidos con el método estudiado y los obtenidos con el método polarográfico (1).

Habiendo sido utilizado en U.S.A. el método polarográfico para la determinación del Zn contenido en aguas de consumo, se creyó interesante comparar los resultados obtenidos por ambos métodos (el polarográfico y el colorimétrico estudiado).

Siendo ,como se verá ,tan diferentes las sensibilidades de estos métodos ,no puede pretenderse utilizar el polarográfico como un control del método estudiado.

Con el método polarográfico ,realizando la determinación en el agua concentrada a un cuarto de su volumen ,se determina como cantidad mínima 0,5 mg/l, mientras que con el método colorimétrico estudiado ,empleando el agua sin concentrar ,es posible determinar hasta 0,050 mg/l.

En la tabla N° 23 se indican las cantidades de Zn determinadas con el método polarográfico .

_____ / _____

7° Estudio de posibles simplificaciones al método estudiado.

En esta última parte de nuestro trabajo hemos realizado ,con el objeto de lograr la máxima simplicidad de este método ,no ya en la técnica operatoria de la determinación en sí, sino en la preparación de los reactivos y soluciones necesarias ,las siguientes experiencias:

1° Hemos señalado en la parte correspondiente la necesidad de purificar la solución de tiosulfato y la solución buffer, agitándolas con solución concentrada de ditizona ,con el objeto de obtener un cero no coloreado.

Hemos tratado de verificar, si es posible utilizar esas soluciones sin la previa purificación y luego descontar ,de las cantidades de Zn determinado en las muestras ,la cantidad de Zn presente en los reactivos

<u>Ensayos realizados :</u>	<u>T %</u>
1) Cero preparado con los reactivos purificados	100
2) Cero preparado sustituyendo el ml de solución de tiosulfato purificado por 1 ml de igual solución pero sin purificar...	99,0
3) Cero preparado sustituyendo los 5 ml de buffer purificado por 5 ml de igual solución sin purificar	87,3
4) Cero preparado con buffer y solución de tiosulfato sin purificar	86,9

Como puede observarse la coloración del cero ,preparado con reactivos sin purificar ,proviene de la solución buffer .

Determinación del Zn contenido en la solución buffer utilizada:

15 ml de solución buffer, utilizados en la determinación ,presentan una transmisión $T = 80,1$. Luego la solución buffer contiene 0,040 mg/l de Zn . Por lo tanto en 5 ml (que es la cantidad que se agrega en cada determinación)hay 0,2 γ de Zn.

veremos si es posible obtener resultados correctos ,utilizando soluciones sin purificar y descontando de los valores hallados esta cantidad

Ensayos realizados:

- 1) Tipo conteniendo 2 γ de Zn ,preparado con soluciones sin purificar.
- 2) Tipo conteniendo 2 γ de Zn , pero preparado con soluciones purificadas.
- 3) Tipo conteniendo 6 γ de Zn ,preparado con soluciones sin purificar.

4) Tipo conteniendo 6 γ de Zn ,pero preparada con soluciones purificadas.

N°	T %	Zn determinado en 10 ml γ	γ de Zn det.-0,2 γ	diferencia %
1	48,1	2,15	1,95	2,5
2	50,0	2	-	-
3	22,5	6,25	6,05	0,8
4	23,2	6	-	-

Como puede observarse ,es perfectamente factible obtener resultados muy aproximados a los teóricos, utilizando los reactivos sin purificar, siempre que se descuenta el Zn contenido en los mismos.

Será necesario en cada caso ,según las drogas de que se disponga, determinar el contenido de Zn en ellas, para descontarlo de los valores finales obtenidos, siempre que el error debido a ese reactivo supere al error propio del método.

En consecuencia,es un problema que deberá resolver el operador ,frente a cada caso particular (aparato de que se disponga, drogas ,exactitud que se quiera obtener ,etc.).

2° Sustitución del agua bidestilada :

La bidestilación del agua y las cantidades más o menos grandes que de ésta se utilizan en el método descripto ,pueden constituir una dificultad para la aplicación del método en laboratorios de escasos recursos. Por ello ,hemos tratado de lograr una solución para este posible inconveniente.

Las determinaciones realizadas en el agua de río ,nos ha permitido establecer que su contenido en Zn es del orden de 0,02 mg/l. Si las soluciones (buffer y tiosulfato) fuesen preparadas con agua corriente, simplemente, en los 6 ml de reactivos (5 ml de solución buffer y 1 ml de solución de tiosulfato) que se agregan al efectuar cada determinación, sólo habría 0,12 γ de Zn .

En cada caso ,se determinará, pues ,el contenido en Zn del agua que se utilizará en la preparación de los reactivos y si ello tiene sentido se descontará de los valores obtenidos en las determinaciones hechas en

las muestras .

Este también ,es un problema, que debe resolver el operador en cada caso, dependiendo de los recursos que tuviese a su alcance.

Con lo dicho, se ha querido sugerir una posibilidad que puede permitir la obtención de buenos resultados, utilizando una técnica simplificada.

Para corroborar lo que afirmamos, hemos efectuado determinaciones del contenido en Zn de varias aguas, utilizando las soluciones de los reactivos preparadas con agua de consumo y sin previa purificación. Hemos preparado el blanco cuyo contenido en Zn determinamos.

Contenido de Zn del ensayo en blanco: 0,25 δ en 10 ml de muestra.

Se ha descontado ese valor de los resultados finales y al compararlos con los obtenidos ,cuando la determinación se efectuó utilizando agua bidestilada y soluciones purificadas, hemos verificado su concurrencia.

En la tabla siguiente figuran:

- 1) Contenido de Zn, determinado utilizando solución sin purificar y a agua de consumo; δ /10 ml de muestra.
- 2) Contenido de Zn de las aguas descontando el ensayo en blanco; mg/l .
- 3) Contenido de Zn, determinado utilizando soluciones purificadas y preparadas con agua bidestilada; mg/l.

Muestra utilizada	1)	2)	3)	diferencia mg/l %	
Santa Fe-Rosario-	1,10	0,075	0,073	0,002	2,7
Entre Ríos-Río Paraná	1,12	0,077	0,075	0,002	2,6
Corrientes-Riccho Goya	2,40	0,205	0,205	0	0
San Luis-Nuev Galia	4,95	0,460	0,465	0,005	1
La rioja-San Antonio	1,30	0,095	0,100	0,005	6
Chaco-Pampa del Infierno	5,55	0,520	0,530	0,010	1,7
Chaco-Laguna Blanca	2,85	0,350	0,345	0,005	1,5

Resumen y conclusiones

Se efectuó una revisión bibliográfica de los trabajos realizados sobre la importancia higiénica del Zn, comprendiendo su acción fisiológica y el efecto de su ingestión prolongada, llegándose a la conclusión de su no toxicidad.

Se efectuó una revisión de los métodos propuestos para la determinación de pequeñas concentraciones de Zn, estableciéndose que los colorimétricos y sobre todo los que emplean ditizona son los más convenientes para aplicar al caso de aguas de consumo.

En la parte práctica, se estudió la purificación, conservación y corrección de las soluciones de ditizona. No fué posible obtener resultados satisfactorios, reemplazando la purificación de la ditizona por una corrección de sus soluciones, por acción de un reductor, que actuando sobre los productos de oxidación regenera el reactivo, eliminando esa interferencia. Se prefirió adoptar como más segura, la purificación de la ditizona comercial, para librarla de dichos productos.

Adeptado para nuestro estudio, el método del "color mixto", se varió las condiciones de trabajo (pH, concentración de los reactivos, tiempo de agitación, etc.) adoptándose las que se consideraron óptimas.

Se realizó también, un estudio detallado de las interferencias, sobre todo de las de presencia más común en aguas de consumo. Se estableció que eligiendo tiosulfato como complejante de los demás cationes capaces de reaccionar con la ditizona, la reacción se hace específica para el Zn, excepción hecha del Cu, que para no interferir, debe encontrarse en cantidad no mayor que el doble de Zn. Se propuso una técnica para eliminar dicha interferencia. Se ensayó también, la influencia de cationes de presencia no común en aguas de consumo, determinándose que el Co, Ni y Pd pueden interferir en la reacción. Se indicó como identificar sus ditizonatos y como eliminarlos con un complejante conveniente (CHK).

Finalmente, hemos aplicado el método a la determinación de Zn en aguas de consumo. Es posible, en la mayoría de los casos, aplicarlo a la muestra

directa, determinándose de esta manera como cantidad mínima 0,05 mg/l.

Puede aplicarse también, sobre agua concentrada, determinándose así cantidades menores.

Se compararon los resultados obtenidos por el método estudiado, con los que se obtuvieron al aplicar sobre las mismas muestras, el método polarográfico.

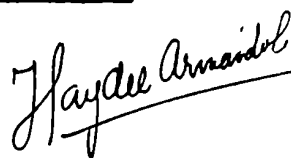
El método propuesto, que ha sido realizado utilizando un espectrofotocolorímetro, fué adaptado a la colorimetría directa, utilizando una serie de patrones preparados de idéntica manera con cantidades conocidas de Zn.

Además como la preparación de las soluciones necesarias exige agua bidestilada (libre de metales pesados) y por otra parte dichas soluciones deben, antes de su empleo, ser purificadas, se estudió la posibilidad de eliminar estas complicaciones del método. Se llegó a determinar:

1° Es posible obtener buenos resultados sustituyendo el agua bidestilada por agua corriente .

2° Se puede eliminar la purificación de las soluciones, determinando con un ensayo en blanco, el contenido en Zn de los reactivos utilizados, para descontarle de los valores finales obtenidos.





Bibliografía

- (1) Determinación del contenido en un de aguas. S.M. de Salas y R.S. Graells.-Rev. OSM N°132, 2-20 (1949)
- (2) Keilin y Mann.-Nature 144 ; 442 (1939)
- (3) Heve, Elvehjem y Hart.-J. Biol. Chem. 136 ;425 (1940)
- (4) Scott y Mendive.-J. Biol.Chem. 140 ; 445 (1941)
- (5) Helmberg-Biochem. J. 33;1901 (1938)
- (6) Scott-Biochem. J. 28 ;1592 (1934)
- (7) Zimakov-Bull. Biol.Med.Exptl URSS 4 ; 435 (1937)
- (8) Lohmann y Kessel- Naturwissenschaften 27 ;595 (1939)
- (9) Hegsted, McKibbin y Drinker .US Pub. Health Repts Suppl N°179 (1945)
- (10) Morgan y Rawlings Food 12; 144, 175 y186 (1943)
- (11) Lutz -J. Ind. Hyg 8; 177 (1926)
- (12) Drinker y Collier.- J. Ind Hyg 8 ; 257 (1926)
- (13) Sylvester y Hughes- Analyst 61; 734 (1936)
- (14) Anderson, Reinhard y Hammel- J. Am. Water-Works Ass. 26 ,49 (1934)
- (15) Drinker y Fairhall-Public.Health Reports 48 ,955(1933)
- (16) Bartow Feigle-Ind. and Eng. Chem. 24 463 (1932)
- (17) Osborn- The Analyst 66,412 (1941)
- (18) Anderson- Ind. Eng. Chem. An. Ed. 13 ,367 (1941)
- (19) Funk- Z. Anal. Chem. 123 ,241 (1942)
- (20) Atkins- The Analyst 60 , 400 (1935)
- (21) Richl- J. of the Am. Water Works Ass. 33; 246 (1941)
- (22) Yee- Photometric Chemical Analysis- pag. 396
- (23) Angel del Campoy Cerdan y J. de la Fuente-Anales Soc. españ. fis. quim. 11 ; 98-108 (1913)
- (24) R. E. Sutz-J. Ind. Hygiene,7, 273 (1925)
- (25) M. Feitelbaum, Z. anal. Chem. 92, 366-74 (1930)
- (26) W. L. Lott,-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,10, 335 (1938)
- (27) Canossi R.- Caracterización del ión Zn mediante la ditizona-Anales

- de la Sociedad Científica Argentina E. II, P. CXXXIV, 73 (1942 agosto)
- (28) Fischer H. y Leopoldi C. - Z. Anal. Chem. 97, 385 (1934)
- (29) " " " " " 107, 241 (1936)
- (30) Reinacker C. y Schiff W. Z. Anal. Chem. 94, 410 (1935)
- (31) K. B. Holland and W. S. Ritchie - J. Assoc. Official Agr. Chem. 22,
333, (1939) Corvling and Miller - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 145 (1941)
- (32) Van Dijk - Chem Zent. 11; 2188 (1940)
- (33) Haumann - J. Am. Water Works Assoc 31, 1828 (1939)
- (34) Allport y Moon - The Analyst 64, 395 (1939)
- (35) Hellmut Fischer - Wissensch. Veröffentlich. aus d. Siemens Konzern 4,
158 (1925). Microchemie 8, 319 (1930)
- (36) G. Reinacker y W. Schiff - Z. Anal. Chem. 94, 409 (1935)
- (37) Z. Anal. Chem. 97, 385 (1934)
- (38) H. Fischer - Angew. Chem. 47, 685 (1934)
Z. Anal. Chem. 96, 129 (1934)
- (39) Sandell - Colorimetric Determination of traces of metals
- (40) Morrison y Paige - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 211 (1946)
- (41) Welcher, Frank J. - Organic Analytical Reagent Vol. 3 (pág 463)
- (42) Vickman H. J. - Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed 11; 66 (1939)
- (43) Sylvester and Lampitt - Analyst 60; 377 (1935)
- (44) F. A. Clifford - J. Assoc. Official Agric. Chem. 21, 695 (1938)
- (45) D. A. Biddle - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 99 (1936)
- (46) Fischer y Leopoldi - Z. Anal. Chem. 119, 168 (1940)
- (47) Meubiel L. - Ann. Chim. Anal. Chim. appl. 23 ; 47 (1918)
- (48) Barnes - The Analyst - April 1951; 76- 220
- (49) "Métodos para el examen de las aguas y líquidos cloacales " de OSN
(1945)
-