

Tesis de Posgrado

El amarillo brillante como reactivo analítico para la determinación fotométrica de magnesio : Su aplicación en el análisis de aguas

Kobelt, Gualterio Ludovico Ricardo

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Kobelt, Gualterio Ludovico Ricardo. (1957). El amarillo brillante como reactivo analítico para la determinación fotométrica de magnesio : Su aplicación en el análisis de aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0917_Kobelt.pdf

Cita tipo Chicago:

Kobelt, Gualterio Ludovico Ricardo. "El amarillo brillante como reactivo analítico para la determinación fotométrica de magnesio : Su aplicación en el análisis de aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0917_Kobelt.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

EL AMARILLO BRILLANTE COMO REACTIVO ANALITICO PARA LA
DETERMINACION FOTOMETRICA DE MAGNESIO
SU APLICACION EN EL ANALISIS DE AGUAS

Tesis presentada por Gualterio Ludovico Ricardo KOBELT
para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas
orientación Química Analítica

BUENOS AIRES

1957

TESIS: 917

Al ex Profesor de la Catedra de Quimica Analitica
Cualitativa Doctor Eduardo D. Garcia (Q.E.P.D.) le que-
do intimamente agradecido por la atencion que me ha dis-
pensado al elegir el tema del presente trabajo y por las
deferencias que en todo momento ha tenido al atenderme en
diversas consultas que le he formulado.

Al profesor titular de la Catedra de Quimica Ana-
litica Cuantitativa Doctor Jose M. Bach, que me ha guiado
y aconsejado en todo momento en la realizacion del presente
trabajo, le expreso mi sincero agradecimiento y estima.

Al Doctor Regalio A. Trelles, ex Director de la Di-
reccion Principal de Laboratorios de Obras Sanitarias de la
Nacion tambien le quedo sumamente agradecido por haberme
puesto a disposicion los laboratorios, instrumental y mate-
rial de dicha reparticion para llevar a feliz termino la
ejecucion de este trabajo.

FOFMA

INTRODUCCION

El magnesio, que se encuentra en todas las aguas naturales, puede ser determinado por métodos gravimétricos, volumétricos y colgimétricos. El método clásico gravimétrico, adoptado por los "Standard Methods of Water Analysis" (1) consiste en precipitar el magnesio al estado de fosfato amónico magnésico (PO_4MgNH_4) y pesarlo como pirofosfato de magnesio ($\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$) una vez calcinado.

Como otros elementos fuera del magnesio dan lugar también a la formación de fosfatos insolubles, la precipitación del magnesio debe hacerse después de la eliminación correspondiente de la sílice, hierro, aluminio y calcio, y debe tenerse en cuenta que durante la eliminación de estos elementos, parte del magnesio puede perderse, particularmente si se hallan presentes fosfatos o si se realiza una sola precipitación con hidróxido de amonio para eliminar el hierro y aluminio y oxalato de amonio para eliminar el calcio. Otro de los inconvenientes del método reside en que el precipitado de fosfato amónico magnésico puede hallarse contaminado por otros fosfatos de magnesio como $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}$ ó $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}(\text{NH}_4)_4$ y los tres fosfatos de amonio; además debe tenerse en cuenta que las sales de sodio, y especialmente las de potasio, impurifican el precipitado, sustituyendo el radical amonio por dichos metales alcalinos. (2)

Para salvar estos inconvenientes es necesaria la disolución del precipitado primitivo y reprecipitación del fosfato amónico magnésico. Los inconvenientes antes citados hacen que el método gravimétrico resulte largo como método de rutina, y a veces de relativa precisión, especialmente cuando la concentración del magnesio que contienen las aguas es muy pequeña.

No detallaré aquí los otros métodos gravimétricos y volumétricos de determinación de magnesio, generalmente sujetos a inexactitudes mayores que el método gravimétrico consagrado.

Mi propósito ha sido experimentar un método rápido que posea suficiente sensibilidad y precisión para ser usado en determinaciones de magnesio en análisis de aguas, eligiendo como campo más propicio la colorimetría.

Colorimétricamente una de las formas más interesantes de comprobar la presencia de ión magnesio, radica en la propiedad que éste tiene, de adsorber, en determinadas condiciones, cuando se precipita al estado de hidróxido, ciertas sustancias orgánicas coloreadas formando lacas.

Estas lacas, dispersadas en presencia de coloides protectores, como almidón, agar-agar, dextrina, glicerina etc., se mantienen como si fuesen soluciones límpidas y se hace uso de esa propiedad para medir, por la intensidad de la coloración producida, la concentración de magnesio presente.

Entre las muchas reacciones de este tipo, se puede mencionar la de Suitsu y Okuma (3) aparecida en 1926, que se utiliza actualmente para la investigación cualitativa de magnesio. Se emplea en esta reacción el para-nitrobenceno-azo-resorcinol, sustancia que en presencia de mínimas cantidades de magnesio y en medio alcalino de hidróxido de sodio o potasio origina la formación de una laca de color azul cielo.

En la obra de Yoe y Sarven (4) figura toda la bibliografía que sobre esta reacción se ha publicado, dando los principales títulos de la reacción hasta el año 1940. Entre los autores que han tratado las interferencias de la misma se encuentran Mehlig y Johnson (5), los que han estudiado la acción de gran número de cationes y aniones sobre el reactivo de Suitsu y Okuma en las condiciones normales de trabajo, y de acuerdo a ello le consideran como específico del magnesio una vez que se llega en la investigación a la quinta división de cationes (no precipitables por C_1H , SH_2 , $S(NH_4)_2$ y $CO_3(NH_4)_2$).

Feigl (6), partiendo de la base de los estudios de Tamchyna (7) sobre aumento de la sensibilidad de las reacciones con el aumento de la complejidad del reactivo, modificó el reactivo de Suitsu y Okuma sustituyendo el radical resorcínico por el alfa naftol, con lo que puede llegarse a una concentración límite cercana a 1 en --- 250.000, en tanto que con el reactivo original se llega tan solo a 1 en 100.000, si bien la especificidad de éste último es mayor.

Kolthoff (8), Dubsky y Nevakova (9) y otros autores, entre los cuales figuran varios citados en la ya mencionada obra de Yoe y Sarve n, han mencionado una serie de sustancias orgánicas, especialmente colorantes azoicos, que dan combinaciones de absorción con el hidróxido de magnesio, originándose cambios de color en la sustancia primitiva. En algunos casos, la variación de color se atribuye a formaciones tautoméricas quinónicas derivadas de núcleos bencénicos. (10).

Una de las reacciones que se basan en la formación de lacas de coloración distinta a la del compuesto orgánico empleado, que ha merecido más atención en los últimos años, es la que propusiera Kolthoff (11) en 1927 e indicada también por Barnes (12), Schmidt (13), Müller (14) y Gad (15). Se basa esa reacción en el empleo del amarillo de titanio (metil benzotiazol (1-3) 4,4' diazoaminobenceno disulfonato de sodio 2,2), sustancia que en presencia de pequeñísimas cantidades de magnesio y de hidróxidos alcalinos fuertes origina una laca rojiza. Barnes indica la posibilidad de investigar hasta 0,2 mg/litro.

La aplicación de esta interesante reacción a la determinación cuantitativa de magnesio en aguas, fué efectuada por Ludwig y Johnson (16), llegando a la conclusión de que es posible obtener datos reproducibles y suficientemente constantes para medidas exactas.

Efectuaron las determinaciones por medios espectrofotométricos y admiten gran aplicabilidad al método, ya que han podido determinar de 1,3 a 1035 partes por millón de magnesio en once diferentes aguas de Texas. La concentración de la solución de amarillo de titanio empleada por Ludwig y Johnson fué de 0,05%, alcalizando con solución de hidróxido de sodio 2N.

Grinsberg (17) estudiando las condiciones de esta reacción, admite que la superficie del precipitado de hidróxido de magnesio adsorbe el colorante, el que pasa al rojo. Si se traza una curva, los puntos de ésta no corresponden a la formación de una laca de composición definida sino que sigue las leyes de la adsorción.

En nuestro medio ha merecido también ésta reacción la atención de diversos autores. En su trabajo de tesis doctoral, la Dra. I. Rava de Mendilharzu (18) establece que la reacción es sumamente sensible; pero sus datos están interferidos por el aluminio y la sílice coloidal. Al primero propone eliminarlo por papel de filtración lenta por considerar que se trata de suspensión insoluble y a la segunda la elimina por adsorción con hidróxido férrico.

Bengolea y Amato (19) más tarde, considerando especialmente el método de Ludwig y Johnson y la forma de eliminar sílice ya mencionada (18), llegan a la conclusión que los resultados que se consiguen eliminando la sílice por medio de el hidróxido férrico obtenido por precipitación con bicarbonato de sodio en caliente y empleando como indicador el papel rojo Congo, son siempre bajos, lo que atribuyen a la adsorción de magnesio por el precipitado de hidróxido férrico, es pecialmente en aguas de bajo contenido en magnesio.

El Dr. R. García (20), en su tesis doctoral ha ampliado los estudios sobre ésta clase de reacciones usando el amarillo tiazol, colorante muy parecido al amarillo de titanio (considerado por

algunos autores igual al amarillo de titanio), habiendo introducido el uso de una solución compensadora propuesta por Drosdorff y Nearpass (21) para eliminar la interferencia de los iones que más molestan en la reacción. Consiste esa solución compensadora en una mezcla de sales de calcio, aluminio, manganeso y fosfato, disuelto en agua destilada, que se mezcla con igual volumen de la solución dispersante de almidón en el momento de hacerse la determinación de magnesio.

Se consigue eliminar de esa manera la interferencia de los iones constituyentes de la solución compensadora.

Kolthoff en el año 1928 propuso también la curcumina como reactivo para el magnesio. La curcumina forma una laca con el magnesio de color anaranjado amarillento (22) que permite su determinación colorimétrica (23) (24). Los fosfatos afectan el color y se sugiere que el producto es una laca de magnesio curcumina y fosfato. El hierro debe ser eliminado pues su color interfiere en la reacción, así como también los boratos cuando su concentración pasa de 8 mg. La suspensión es estabilizada por una solución de almidón o glicerina (25).

Sin lugar a dudas, el problema de este tipo de reacciones es complejo, por tratarse de una combinación en la que se forma una laca y por lo tanto existe un proceso de adsorción cuyos resultados cuantitativos están sujetos a un número grande de variaciones, debidas a factores de índole física y química. La temperatura, concentración de los reactivos y de iones que lleva el agua, relaciones entre ellos, calidad del coloide protector empleado y forma de emplearlo, sustancias en suspensión, pH del medio en cada etapa, forma de añadir el reactivo alcalizante, tamaño de la gota agregada, tipo y tiempo de agitación, etc, etc., son todos factores que hay que tener muy en cuenta.

Estas reacciones de formación de lacas, fijados para la determinación de pequeñísimas concentraciones, debe por fuerza ser practicado siguiendo técnicas en las que ha de privar un criterio estrictamente mecánico, observando detalles mínimos en la temperatura, en los agregados, en los aparatos de medición, en la agitación, etc. El simple descuido de uno de esos detalles conducirá irremediablemente a errores que son tantos mayores cuando menor sea la cantidad del elemento o ión a determinar.

No obstante todos esos factores adversos, estimo que -- siempre resultan interesantes estos métodos basados en la dispersión de lacas mediante coloides protectores y he decidido por tal razón estudiar la posibilidad de aplicar un método que recientemente propusiera M. Taras (26) para la determinación fotométrica de magnesio en aguas, y basada a su vez en una sugestión de Kolthoff.

El método se basa en el empleo del amarillo brillante -- como colorante que forma una laca de color rojo en presencia de magnesio y en medio fuertemente alcalino de hidróxido de sodio y usando almidón como medio dispersivo.

En el presente trabajo se ha usado amarillo brillante -- original de la firma Hartmann & Leddson Co. Ltd. Philadelphia, distinto del usado por M. Taras en su método original, para efectuar -- las determinaciones cuantitativas de magnesio, y debido a la posible variación de los resultados en las lecturas debido al uso de colorantes de distintas marcas, ha de considerarse el conjunto de cifras -- consignadas en este trabajo como relacionado con el amarillo brillante Hartmann & Leddson únicamente y no generalizar los resultados con la idea de que puedan obtenerse con amarillo brillante de cualquier otra marca, pues hay que tener en cuenta que la mayoría de los colorantes orgánicos no tienen una constitución química definida ya que son mezclas de un número grande de isómeros posibles ---

muchos de los cuales no reaccionan con el agente analítico a determinar; otros reaccionan dando un color diferente.

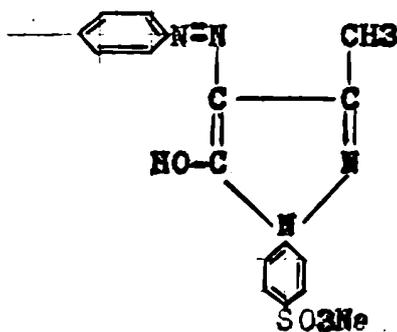
La relación de isómeros se mantiene constante aproximadamente fijando las condiciones de preparación del colorante reactivo. De aquí resulta fácilmente explicable el hecho de que colorantes iguales de diferentes marcas, dan resultados no concordantes, con diferencias cuantitativas apreciables.

En el trabajo ya citado de M. Taras, éste ha aplicado el método del amarillo brillante a la determinación de magnesio en distintas aguas de Detroit comparando los resultados obtenidos con el método gravimétrico del fosfato amónico magnésico. En el presente trabajo he tratado de aplicar el método de Taras para la determinación de magnesio en aguas de la República Argentina, haciendo un estudio detallado de la reacción, sus condiciones óptimas de trabajo, influencias de la temperatura, pH, tiempo de efectuar las lecturas y otros factores, e interferencias de algunos iones comunes en aguas del país que más interés presentan en la reacción.

ESTUDIO de la REACCION

Con la base de la sugerencia ya citada de Kolthoff, M. Taras ha publicado recientemente un interesante trabajo en el que propone un método colorimétrico rápido para la determinación de magnesio en aguas.

Se basa en el hecho de que el hidroxido de magnesio en solución fuertemente alcalina vira el color anaranjado normal del amarillo brillante al color rojo fuerte segun la cantidad de magnesio -- presente. El amarillo brillante (benceno diazo 1 p-sulfofenil-3metil Spirrazolena) se puede preparar por copulacion de la anilina diazotada con la 1p-sulfofenil-3metil-Spirrazolena y su fórmula constituy cional es la siguiente:



El autor usa en su trabajo amarillo brillante de la firma National Aniline Co- Color Index Nº 364 (27) mientras que en el presente trabajo ante la imposibilidad de adquirir la droga de la casa antes mencionada he hecho uso de amarillo brillante de la firma Hartmann & Ledden Co. Color Index Nº 364. A ello se deba probablemente las divergencias en los resultados de las transmisiones en función de la concentración con respecto al método original de M. Taras.

El autor hace además una comparación del método usando dos agentes dispersantes a saber: el almidón y la colaresina. Esta última usada por el autor es la "colloresin 25" de la General Drug

Co., Arematics Division, que no ha sido posible aun de adquirir en el país por lo cual he tenido que limitar el estudio de la reacción al uso del almidón unicamente.

Los aparatos, reactivos y técnica empleados por M. Taras en su trabajo original son los siguientes:

Aparatos: un fotómetro Cenco-Sheard-Sanford con filtros verdes de longitud de onda cercana a los 525 milimicrones.

Reactivos:

- 1).-Solución concentrada de magnesio que se prepara disolviendo 10,1353 gr. de sulfato de magnesio heptahidratado en un litro de agua destilada.
- 2).-Solución típica de magnesio que se prepara diluyendo la solución stock 1 en 10 de agua destilada. La solución es equivalente a 100 partes por millón de magnesio lo cual debe ser confirmado por análisis gravimétrico.
- 3).-Solución concentrada de aluminio que se prepara disolviendo 3,09 gr. de sulfato de aluminio octadecahidratado en un litro de agua destilada.
- 4).-Solución típica de aluminio, que se prepara diluyendo la solución stock 1 en 10 de agua destilada.
- 5).-Solución saturada de sulfato de calcio que se prepara a partir de la sal anhidra y agua destilada.
- 6).-Solución de amarillo brillante al 0,05 % en agua destilada.
- 7).-Acido sulfúrico al 0,03 % en volumen.
- 8).-Hidróxido de sodio en solución acuosa al 20 %.
- 9).-Solución de almidón al 1%, se prepara disolviendo 1 gr. de almidón soluble en 100 ml de agua destilada hirviente. La solución debe prepararse fresca cada dos días.
- 10).-Colaresina al 1% se prepara disolviendo 1 gr. de colaresina en 100 ml. de agua destilada.

Procedimiento a seguir:

Con almidón: medir en un matraz aforado de 100 ml. una parte alícuota de la solución standard de magnesio conteniendo entre 0,1 y 1 mg de ion magnesio. Seguir en orden con 1 ml de solución de ácido sul-

riana hace necesario su preparación en pequeño volumen de soluciones frescas cuando las determinaciones se hacen con algunos días de intervalo. La droga Merck usada en este trabajo ha dado resultados muy satisfactorios, habiéndose observado una inhibición de la precipitación del magnesio de mas de una semana. Es conveniente en todos los casos seguir siempre la misma técnica de preparación siendo la dada por el autor la mas rápida y eficiente.

En todo trabajo colorimétrico de esta naturaleza debe determinarse en primer término si la reacción cumple o no la ley de Beer, ya que en caso afirmativo puede facilitar apreciablemente los cálculos, sobre todo en análisis de rutina.

Ley de Beer: (30) expresa que la concentración de una solución es directamente proporcional a su intensidad de color. Como ésta es la base para toda la colorimetría merece un estudio mas detallado.(31).

La luz visible si pasa a traves de un medio es absorbida en parte por el mismo, siendo la variación de la absorción con los diferentes medios muy grande. En agua la absorción es muy pequeña -- siendo la variación de la absorción en dos columnas de agua, una de 30 mm de espesor y otra de 40 mm de espesor, inapreciable para propósitos colorimétricos. Solo medidas muy exactas pueden apreciar esa diferencia y puede decirse que en comparaciones colorimétricas la variación en la absorción se debe exclusivamente a la sustancia disuelta.

Al pasar a traves de un espesor infinitesimo de la solución, la energía de una longitud de onda dada es reducida en una fracción al de su intensidad I . En el espesor infinitesimal siguiente una fracción similar de la intensidad remanente es absorbida.

El decrecimiento de la intensidad por unidad de espesor de solución, l , es por lo tanto proporcional a la intensidad de la energía que pasa por ese espesor de acuerdo a la expresión:

$$-\frac{dI}{dI} = k_1 I \quad (1)$$

Integrando entre la intensidad inicial I_1 y la intensidad emergente I_2 tendremos:

$$- \log_e \frac{I_2}{I_1} = k_1 l \quad (2)$$

El decrecimiento de la intensidad en un espesor infinitesimal será directamente proporcional al número de moléculas absorbentes encontradas en su camino, las cuales a su vez serán proporcionales a la concentración, c , de la sustancia. De (1) ello da:

$$-\frac{dI}{dI} = k \cdot I \quad (3)$$

que integrada entre los límites I_1 e I_2 nos da:

$$- \log_e \frac{I_2}{I_1} = k \cdot l \quad (4)$$

La fracción I_2/I_1 se conoce con el nombre de transmisión y se representa por T . Cambiando los logaritmos de base neperiana en base decimal y sustituyendo el valor I_2/I_1 por la transmisión - la ley de Beer nos da:

$$- \log T_\lambda = l \cdot k_\lambda \quad (5)$$

En esta expresión λ indica que el valor de los términos es solo válida para una longitud de onda de energía radiante a la cual se aplica T_λ .

Como en ausencia de dicromatismo las proporciones de -- las diferentes longitudes de onda son constantes, en todas las fórmulas anteriores se puede eliminar el subíndice λ y la fórmula (5) queda así simplificada a :

$$- \log T = l \cdot k$$

en la cual ahora T representa la transmisión para la solución y k una constante para la sustancia absorbente de la solución. Como - la relación entre ellas es constante a toda longitud de onda ellas pueden ser determinadas a cualquier longitud de onda.

Cuando se dice que la ley de Beer se cumple para una cierta solución ello quiere decir que el color de la solución depende únicamente de la masa del soluto disuelto y es independiente de la dilución. Gráficamente eso quiere decir que si en una escala determinada, en abscisas se colocan los valores de la concentración y en ordenadas los de la extinción, siendo la extinción igual a $- \log I$, para que esa solución cumpla la ley de Beer debe dar una recta entre las concentraciones límites tomadas.

Sin duda el hecho de que una solución cumpla la ley de Beer reporta una gran ventaja, pues una vez conocida la constante, llamada también coeficiente de extinción, y medida la transmisión en el fotocolorímetro por un simple cálculo se obtiene el valor de la concentración de esa solución. En caso contrario se tendrá que recurrir en cada determinación a los gráficos de calibración para efectuar los cálculos correspondientes.

FOTOCOLORIMETRO

En el presente trabajo se ha hecho uso para las determinaciones de la transmisión, de un colorímetro fotoeléctrico de la firma "Lumetron Photoelectric Colorimeter Model 402 - E" (32).

El fotocolorímetro Lumetron modelo 402-E está diseñado para cubrir los campos mas amplios de aplicación en análisis químicos y colorimétricos por medidas fotoeléctricas de transmisión. Es particularmente apto para fines de investigación donde la exactitud y reproducibilidad son de vital importancia, habiendo estado en uso con éxito en Norteamérica en numerosas aplicaciones de las mas distintas variedades desde hace ya algunos años. Equipado con una fuente de luz de 100 c.p. y galvanómetro de espejo, el instrumento tiene gran sensibilidad para el uso con filtros de colores que aislan bandas de longitud de onda de aproximadamente 30 milimicrones de ancho. Estos filtros cubren aproximadamente todo el espectro visible

dando al aparato el caracter de un espectrofotómetro, permitiendo el trazado de curvas de completa transmisión y reflexión espectral.

Una gran variedad de porta muestras pueden ser usadas con el instrumento como por ejemplo cubetas de absorción plano-parallelas hasta de 150 mm de paso de luz, así como también micro-cubetas, microtubos y tubos de ensayo standard. La gran selección de pasos de luz y volúmenes de líquidos que se pueden usar hacen posible adaptar al aparato a los requerimientos especiales de practicamente cualquier ensayo.

El modelo Lumetron 402-E opera con una fotocélula de equilibrio en un circuito puente. Este sistema de equilibrio, en conjunción con el uso de filtros monocromáticos, da un grado de estabilidad de lecturas no obtenibles en un instrumento de lecturas directas o un instrumento de circuito que opere con filtros de banda ancha. Las fuentes de voltaje aun de mayor magnitud que las usuales son muy perceptibles en el galvanómetro. Se opera de manera de leer 100 % de transmisión para el ensayo en blanco y el instrumento mantiene su standerización y permite pasar una serie completa de ensayos sin tener que reajustar el blanco.

Una variedad de accesorios permite la adaptación del instrumento al campo de las medidas de absorción en el ultravioleta, fluorescencia, efectos dispersivos y reflexión. Estos accesorios incluyen una lámpara de vapor de mercurio, una unidad "pick-up" para fluorescencia y turbiedad, un adaptador para reflexión para las medidas en superficies opacas y filtros líquidos para el aislamiento de bandas de longitud de onda en el ultravioleta.

Por su aplicación universal el modelo 402-E no es un equipo delicado o complicado que requiere un operador especialmente entrenado. Su uso es ventajoso también en el trabajo de control diario además de su aplicación con fines de investigación en el laboratorio.

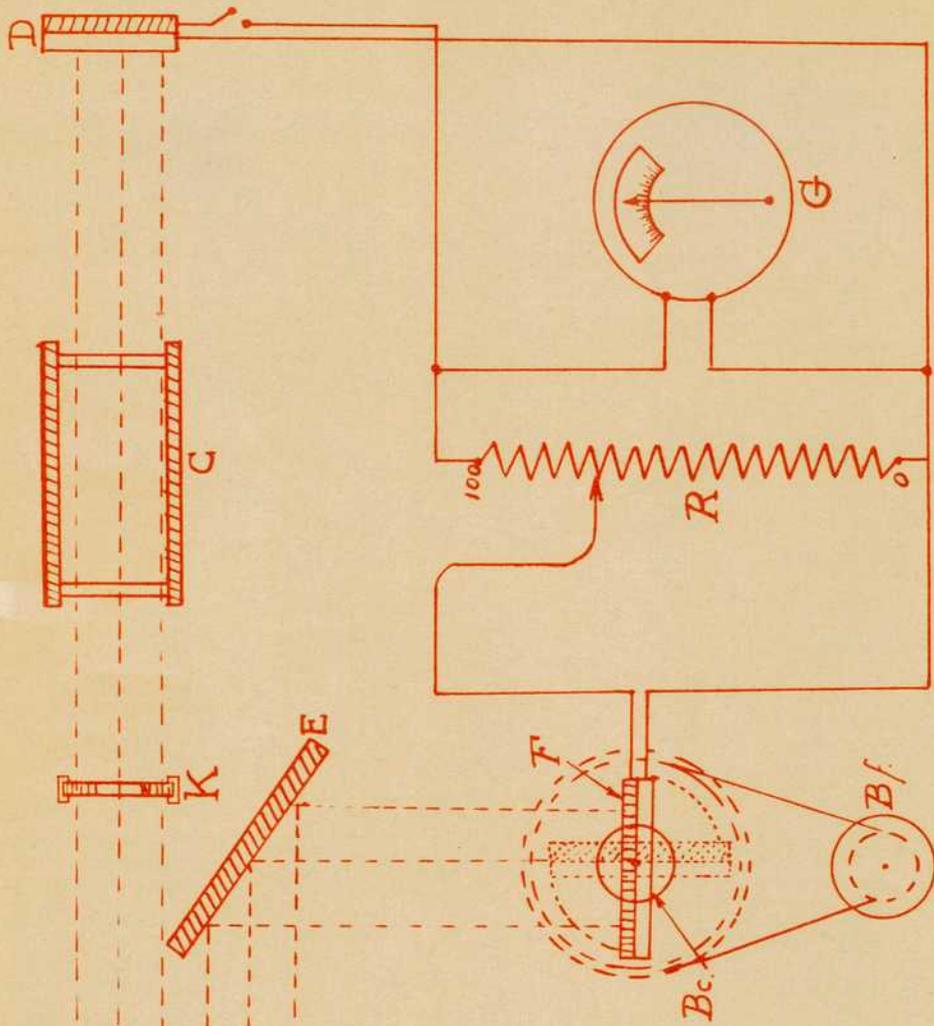
Sistema Óptico: (ver gráfico nº 1) la luz de una lámpara de proyección de 100 c.p. (A) es colimada por el sistema óptico (L) para formar un haz de rayos paralelos que es dividido en dos partes, una de las cuales pasa por el porta muestras (C) llegando a la fotocélula medidora (D), mientras la otra parte del haz es reflejado por el espejo (E) actuando sobre la fotocélula de equilibrio (F) que esta montada de manera que pueda girar en un ángulo de 90°. En una de las posiciones límites la célula es normal al haz y recibe toda su luz, mientras que en la otra posición límite es paralela al haz de manera que no hay acción de la luz sobre la célula. La posición de la célula puede ser variada por los botones Bc (grueso) y Bf (fino).

El porta filtro desmontable (J) está construido de manera de poder colocar cualquier combinación de filtros de hasta 2 pulgadas de superficie y 1 pulgada de ancho. El filtro sirve a ambas células fotoeléctricas pues la luz pasa a través de él antes de ser desdoblada en los dos haces.

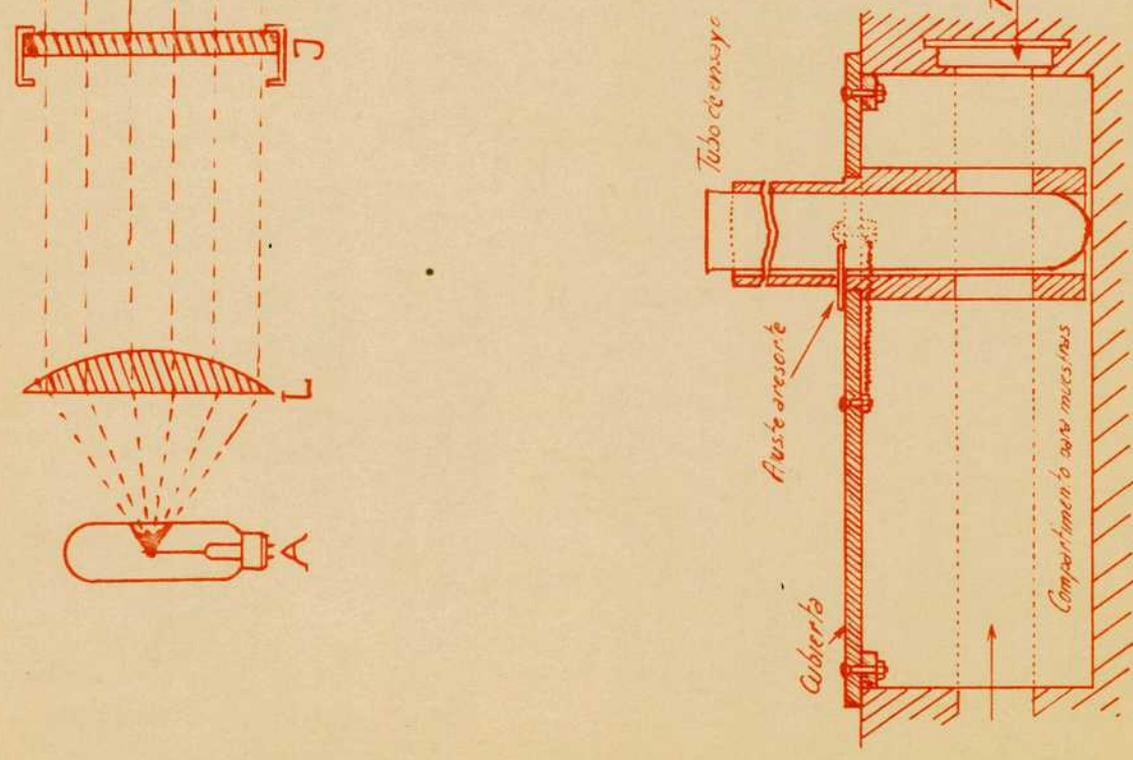
Una abertura (K) esta prevista para el uso de un filtro adicional a ser atravesado unicamente por el haz de luz que actúa sobre la fotocélula medidora. Si se coloca un filtro gris neutro en esa abertura, el filtro puede servir como un multiplicador como será explicado más adelante.

El sistema óptico, el porta muestras, el espejo y las fotocélulas están montadas en forma rígida. El porta muestras está sujeto en guías firmes al compartimento de la muestra para asegurar la posición propia con respecto al haz de luz y a la célula medidora.

Sistema fotoeléctrico: esencialmente comprende: las dos fotocélulas, un cursor y un galvanómetro. Las fotocélulas estan conectadas en un circuito puente cuyo equilibrio es indicado por el galvanómetro.



*Esquema del Sistema Optico y Electrico
del Fotocolorimetro Lumetron
Modelo 402-E*



Adaptador para Tubo de Ensayo

Grafico 1

El circuito corresponde más bien a un puente de corriente que a un puente de voltaje.

Considerando que sobre la célula medidora y la de equilibrio actúa la luz de una misma lámpara, sería de esperar que las variaciones de la intensidad de la luz no tuviesen efecto en las lecturas. Hay que hacer notar sin embargo que el circuito de equilibrio sólo, no puede asegurar completa independencia de los efectos de las variaciones de voltaje en la línea. Una variación en el voltaje produce no solo cambios en la intensidad de la luz sino también en la longitud de onda de la misma. Ahora bien las dos fotocélulas por bien que estén construidas muestran diferencias en su sensibilidad espectral y no reaccionan en el mismo grado a las variaciones de la longitud de onda. Sin embargo si se usan filtros monocromáticos entonces ese efecto secundario es prácticamente eliminado pues las diferencias en la sensibilidad espectral de las fotocélulas en ese estrecho rango espectral aislado por el filtro no puede ser de ninguna consecuencia. La interacción de factores eléctricos y ópticos no es del todo obvia y algo enigmática a primera vista.

Actualmente es la acción combinada del circuito de equilibrio y los filtros de banda angosta los que aseguran la independencia de los efectos de las variaciones del voltaje de la línea.

Un colorímetro de circuito de equilibrio, pero que opere con filtros de banda ancha no demuestra el mismo grado de estabilidad ni tampoco puede ser alcanzada esa estabilidad en un instrumento de medidas directas, que necesita para ello una intensidad de luz constante.

Estos aparatos cuando se trabaja con el voltaje de la línea directamente, requieren transformadores para estabilizar la corriente, los cuales a su vez dependen de la mantención exacta de las frecuencias de la corriente alternada. De todas maneras, como su acción estabilizadora es limitada, las grandes variaciones de voltaje son claramente notadas en el fotocolorímetro. Donde se usen baterías para proveer intensidad de luz estable, deberán emplearse fuentes de luz débiles para no provocar un desgaste demasiado rápido de la batería.

El sistema de fotocélulas de equilibrio en conjunción con los filtros monocromáticos no está sujeto a esas limitaciones y representa la solución mas eficiente del problema de estabilización de instrumentos fotoeléctricos de esta naturaleza. Por supuesto el operador queda en libertad de conectar a pesar de ello un transformador para voltaje constante, como preestabilizador de la corriente. En ese caso aun las mas grandes fluctuaciones del voltaje quedarán sin el menor efecto sobre la posición de la aguja del galvanómetro y el instrumento mantiene su standarización durante horas de operación sin requerir un reajuste.

Galvanómetro: es el indicador de cero en el circuito puente teniendo una resistencia a bobina de 90 Ohms y una sensibilidad de 0,06 microamperes por división. La baja resistencia es esencial para la garantía del colorímetro y la sensibilidad es aproximadamente 20 a 30 veces mas alta que los micromedidores usados comunmente en colorímetros para trabajos de rutina. A pesar de su gran sensibilidad el galvanómetro no requiere especiales precauciones en lo que se refiere a vibraciones. Las lecturas estan completamente libres de errores de paralaje y permiten un ajuste perfecto en cero.

La gran sensibilidad del galvanómetro en union con la intensidad de la lámpara de 100 c.p. hace posible el uso del aparato

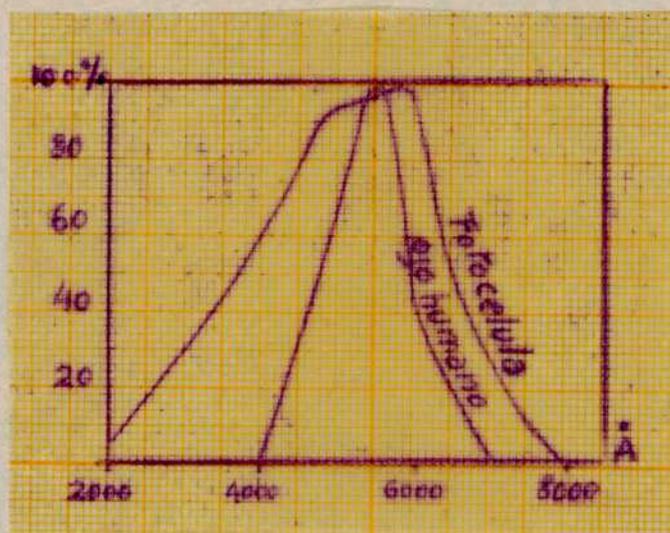
con filtros monocromáticos. Estos filtros son aparentemente oscuros y transmiten únicamente una pequeña parte de la luz total que incide sobre ellos. Si esa clase de filtros son usados en colorímetros de lámparas menos potentes o con instrumentos indicadores de menos sensibilidad, no puede ser alcanzada una deflexión completa en el galvanómetro. O en un circuito de equilibrio el uso de filtros monocromáticos haría las lecturas en el cursor inciertas pues el dial podría ser movido en varias divisiones sin producir un efecto notable en el instrumento indicador.

La lámpara y el galvanómetro del modelo Lumetron 402-E - están diseñados de manera que, con filtros monocromáticos, una débil rotación en el cursor del dial produce como mínimo la misma desviación relativa en el galvanómetro. La exactitud con las cuales -- pueden ser leídos los resultados está aparejada con la exactitud -- con las cuales las lecturas puedan ser reproducidas.

Cursor: el equilibrio eléctrico del puente es alcanzado por rotación del brazo de contacto del cursor que esta provisto de un dial calibrado. El mecanismo del cursor está equipado con un botón de -- ajuste fino adicional. El hecho que el control de la célula de equilibrio así como el control del cursor esten provistos de ajuste fino y grueso permiten durante la operación afinar extraordinariamente las lecturas de tal manera que la puesta en cero exacta del galvanómetro puede ser fácilmente obtenida.

El cursor consiste en el arrollamiento de un alambre de baja resistencia. La escala del cursor tiene una longitud de 9 pulgadas y puede leerse por lo tanto convenientemente hasta una fracción del 1%. Esto en sí no sería de ninguna ventaja si la sensibilidad del instrumento no permitiese observar claramente una desviación del galvanómetro para esa misma variación en la escala del -- dial.

Fotocélulas: son autogeneradoras y convierten energía luminosa directamente en energía eléctrica. La acción de estas células es de naturaleza puramente electrónica no observándose ningún cambio químico o físico dentro de ella. La vida de una fotocélula es ilimitada y su estabilidad ha sido probada durante años bajo las más estrictas condiciones. La sensibilidad espectral relativa de las fotocélulas se puede observar en el siguiente gráfico.



Tiene su máximo de sensibilidad a la misma longitud de onda que el ojo humano. En el infrarojo la sensibilidad de las fotocélulas se extiende muy poco más del límite de visibilidad del ojo humano; en cambio en las longitudes de onda cortas la sensibilidad de las fotocélulas penetra mucho más allá en la región del ultravioleta que el ojo humano.

Si el instrumento se provee de lámpara de vapor de mercurio y lente de cuarzo, está en condiciones de permitir medidas en el ultravioleta como por ejemplo en la determinación de vitamina A en aceites de pescado.

En operaciones normales la luz de las fotocélulas es menor de una bujía pie. Con esos bajos valores de intensidad de luz la reacción de la fotocélula a esa intensidad es completamente lineal, lo cual además es asegurado por la baja resistencia del galvanómetro y del cursor así como también por el circuito puente. La linealidad de las fotocélulas con respecto a la intensidad de la luz ofrece la ventaja que se obtienen líneas rectas en las representaciones gráficas en el calibrado del instrumento. En determinaciones de concentraciones químicas por transmisión, por ejemplo, soluciones que sigan la ley de Beer dan líneas rectas cuando son representadas en papel semi-logarítmico.

Ajuste de la lámpara: la intensidad de la luz de la lámpara se puede ajustar al valor requerido por medio de un reóstato. Un rasgo especial del circuito fotoeléctrico del modelo 402-E consiste en poder usar la fotocélula medidora en combinación con el galvanómetro como un indicador de la cantidad de la luz aprovechable. Moviendo un conmutador la fotocélula de equilibrio es desconectada del circuito puente y el galvanómetro actúa como un instrumento de medición directa de la corriente de la fotocélula medidora.

El reóstato de la lámpara es ajustado de tal manera que para esa posición del conmutador sea obtenida una cierta deflexión predeterminada en el galvanómetro.

Este método de ajuste de la intensidad de la luz ofrece la ventaja de compensar automáticamente la deterioración de la lámpara ya que una lámpara incandescente envejece con el tiempo, su luz cambia de intensidad y distribución espectral. Este efecto es eliminado ajustando la intensidad de la luz de la lámpara de acuerdo a su acción sobre la fotocélula medidora de manera que tanto la constancia de la intensidad y la distribución espectral están aseguradas cada vez que se haga una determinación.

El ajuste de la lámpara también compensa automáticamente las diferencias en las transmisiones de los diferentes filtros usados, operando el instrumento de esta manera siempre con la misma -- sensibilidad y las fotocélulas bajo prácticamente las mismas condiciones requeridas para la mejor reproducibilidad y linealidad.

Compartimento para la muestra: como el modelo 402-E está diseñado -- tanto en su parte óptica como eléctrica para operaciones precisas y reproducibles, es lógico que los porta muestras sean cubetas de absorción con ventanas plano-paralelas. Estas celdas ofrecen la ventaja que tienen un paso de luz exacto y definido en el líquido y que el índice de refracción de la solución no tenga efecto sobre las -- lecturas. En todas las cubetas las uniones de sus paredes están hechas por fusión de manera de ser resistentes a cualquier líquido -- que no ataque al vidrio.

Para los requerimientos de los trabajos colorimétricos -- generales las cubetas con paso de luz de 10 mm y 20 mm son las más satisfactorias. Tratándose de líquidos muy oscuros se recomiendan -- las cubetas de 5 mm de paso de luz, mientras que para líquidos muy claros deben usarse las cubetas de 50, 100 ó 150 mm de paso de luz.

También pueden usarse en vez de cubetas tubos de ensayo de diverso tamaño según el caso, para lo cual el compartimento para la muestra tiene un adaptador especial como se puede apreciar en el gráfico nº 1. Estos tubos deben tener un diámetro constante de distintas medidas (12 - 22 mm) según la intensidad de la coloración de la solución que se va a determinar.

Para trabajos de rutina estos tubos de ensayo son más ventajosos por la comodidad de su manejo, siempre que cumplan la con -- dición de tener diámetro constante pues de lo contrario puede haber diferencias apreciables en las transmisiones, según la posición en que se coloquen.

Filtros monocromáticos: cada filtro para el uso con el modelo 402-E consiste en la superposición de 2 a 3 vidrios coloreados y pulidos, que aislan bandas de luz de aproximadamente 30 milimicrones de ancho. Los 16 filtros de que está provisto el aparato permiten el trazado completo de curvas de transmisión o reflexión espectral.

Cada filtro consiste en 2, 3 ó 4 filtros de vidrio llevando cada uno un número que designa la longitud de onda en milimicrones a la cual el filtro tiene su máxima transmisión. El instrumento está provisto de los siguientes filtros monocromáticos standard:

M 390	violeta	M 550	verde
M 420	azul	M 575	ambar
M 440	"	M 595	anaranjado
M 465	"	M 620	rojo
M 490	verde	M 640	"
M 515	"	M 660	"

Además de 3 filtros monocromáticos adicionales:

M 365	violeta
M 700	rojo
M 730	"

Los filtros de banda ancha son los siguientes:

B 380	violeta	B 530	amarillo-verde
B 420	azul	B 580	anaranjado
B 490	azul-verde	B 650	rojo

Todos los filtros son de 2 pulgadas por 2 pulgadas de lado y son todos de vidrio.

En trabajos analíticos esas curvas de transmisión o reflexión espectral indican claramente la banda de absorción específica de la sustancia que se va a determinar y hace posible la elec-

ción del filtro que mas conviene a dicha sustancia.

La gran selectividad de los filtros aumenta la exactitud del trabajo analítico reduciendo los efectos de las sustancias interferentes. Las calibraciones hechas con filtros monocromáticos dan frecuentemente líneas rectas cuando se representan en papel semi-logarítmico mientras que calibraciones hechas con filtros de banda ancha dan representaciones curvas. Se entiende que una calibración que da una línea recta es siempre mas deseable porque permite al operador de juzgar rápidamente si uno o mas de los puntos están fuera de ella y requieren un posterior reajuste de la parte química.

En muchos otros ejemplos se encontrará que un filtro de banda ancha da una curva de calibración comparativamente chata mientras que los filtros monocromáticos dan una curva o recta considerablemente mas empinada de manera que una diferencia de concentración dada corresponde a una diferencia mas grande en la medida de la transmisión.

Es obvio que la curva mas empinada da mas amplitud en las lecturas y mayor exactitud en las medidas.

Un efecto similar puede ser alcanzado por elección de un porta muestras de mayor paso de luz. La combinación de un paso de luz ancho con filtro monocromático aislando la banda de absorción específica, permite frecuentemente determinaciones exactas cuando el color de la solución sea demasiado débil para servir con propósitos analíticos en un colorímetro que opere con paso de luz corto y filtros que transmiten una banda espectral ancha.

Filtros de banda ancha: estos filtros pueden ser usados en el modelo 402-E cuando la alta especificidad de los filtros monocromáticos no es esencialmente necesaria. Son especialmente aptos para aumentar la sensibilidad del instrumento en determinaciones hechas con microcubetas o microtubos.

También ofrecen ventajas en medidas de reflexión en superficies relativamente oscuras, en ciertas determinaciones de turbiedad y en unión con filtros multiplicadores.

Conmutador automático del filtro: cuando el porta filtro es sacado de su posición para cambiar el filtro, la luz fuerte llegaría directamente a las fotocélulas causando una pequeña inestabilidad temporal en las lecturas. Para eliminar esto el instrumento está provisto de un conmutador automático que apaga la luz de la lámpara en el momento en que el porta filtro es sacado de su posición normal.

Ventilación: el aparato está provisto además de un ventilador eficiente que tiene por objeto enfriar la lámpara así como también la lente y los filtros. El ventilador se prende automáticamente cuando se pone en funcionamiento el instrumento.

De lo dicho anteriormente se desprende que por su aplicación universal el instrumento Lunetron modelo 402-E no es un equipo delicado ni complicado que requiera especiales cuidados o un operador especialmente entrenado. Su uso es ventajoso no solo en los trabajos de investigación en el laboratorio sino también ha dado excelentes resultados, por su exactitud y rapidez de manejo, en las determinaciones de control diario o análisis de rutina.

Es de suma importancia al trabajar con esta clase de instrumentos la elección adecuada de los filtros a usarse para una determinada reacción así como los porta muestras convenientes de acuerdo al tono de la coloración de la solución y de adaptar el aparato a los requerimientos especiales de cada determinación particular.

ELECCION del FILTRO

En concordancia con lo dicho en el capítulo anterior el primer punto a resolver ha sido la elección del filtro adecuado que aisle la banda de longitud de onda específica para la reacción amarillo brillante magnesio.

A tal efecto se ha procedido en primer lugar a efectuar una determinación de la transmisión en función de la longitud de onda para dos tipos, uno con todos los reactivos indicados en el método de M. Taras pero sin contener magnesio y otro con 5 mg/l de magnesio. Se ha hecho uso para estas determinaciones del espectrofotómetro Beckmann, aparato que está constituido por un monocromador -- con diafragma variable, provisto de dos células fotoeléctricas al vacío sensibles al infrarojo y al ultravioleta respectivamente. Las cubetas de que viene provisto el aparato están montadas en tandem, pudiéndose variar la posición de ellas desde el exterior. Las lecturas se hacen por oposición eléctrica en transmisiones o extinciones. Toda la óptica está construida con material permeable a los rayos ultravioletas y la fuente de luz es suministrada por una lámpara eléctrica alimentada por batería de 6 volts. La abertura del diafragma con la cual se ha trabajado es de 0,4 mm.

En las siguientes determinaciones se ha tomado como ensayo en blanco, agua destilada, a la cual se le ha dado el valor de 100 % de transmisión. La longitud de onda está expresada en angstroms.

Variación de la transmisión en función de la longitud de onda.

Long. de onda Å	Blanco	Transmisión %	
		Concentración de magnesio	
		0 mg/l	5 mg/l
8000	100	99,9	99,8
7500	"	99,4	99,4
7000	"	99,3	99,3
6500	"	98,5	99,0
6000	"	97,1	88,9
5900	"	95,3	82,0
5850	"	92,0	75,8
5750	"	84,3	63,2
5700	"	78,9	56,4
5600	"	68,8	46,5
5500	"	53,2	34,6
5400	"	39,2	26,0
5300	"	29,1	20,4
5200	"	21,2	16,3
5100	"	12,2	10,2
5000	"	10,5	9,8
4900	"	10,1	10,7
4800	"	11,4	12,8
4700	"	13,0	15,3
4600	"	16,5	20,0
4400	"	26,5	32,0
4200	"	34,7	41,2
4000	"	43,9	52,0
3800	"	58,3	65,2
3600	"	71,5	75,0
3400	"	74,5	75,6
3200	"	73,2	73,0
3000	"	65,6	64,7
2950	"	57,0	55,8

La representación gráfica de estos valores puede verse en el gráfico nº 2 de los cuales se desprende que para 0 mg/l de magnesio la solución tiene su mínima transmisión o sea máxima absorción de luz a la longitud de onda de 4900 ångstroems mientras que para 5 mg/l la máxima absorción de luz es a 5000 ångstroems, lo que equivale a que deberá usarse un filtro que cubra esa amplitud de longitud de onda.

Como los filtros del fotocolorímetro Lumetron mas cercanos a esos valores son los M 490 y M 515 se efectuó un nuevo ensayo para determinar cual de los dos es el mas específico para la reacción amarillo brillante magnesio. A tal efecto se ha hecho un estudio de las variaciones de la transmisión en función de la longitud de onda de los filtros del instrumento que figuran en la tabla de valores correspondientes para concentraciones crecientes de magnesio de 1 mg/l, 5 mg/l y 10 mg/l y tomando como 100 % de transmisión el valor correspondiente al filtro de menor longitud de onda.

Variación de la transmisión en función de la longitud de onda de los filtros del fotocolorímetro.

Longitud de onda mu	Transmisión % Concentración de magnesio		
	1 mg/l	5 mg/l	10 mg/l
M 365	100,0	100,0	100,0
" 390	76,5	83,5	86,0
" 420	54,5	62,0	65,0
" 440	43,5	50,0	52,5
" 465	32,0	35,5	37,0
" 490	22,5	20,0	18,7
" 515	25,5	17,0	14,0
" 550	62,5	32,0	24,0
" 590	78,5	76,0	65,0

Transmision en funcion de la longitud de onda

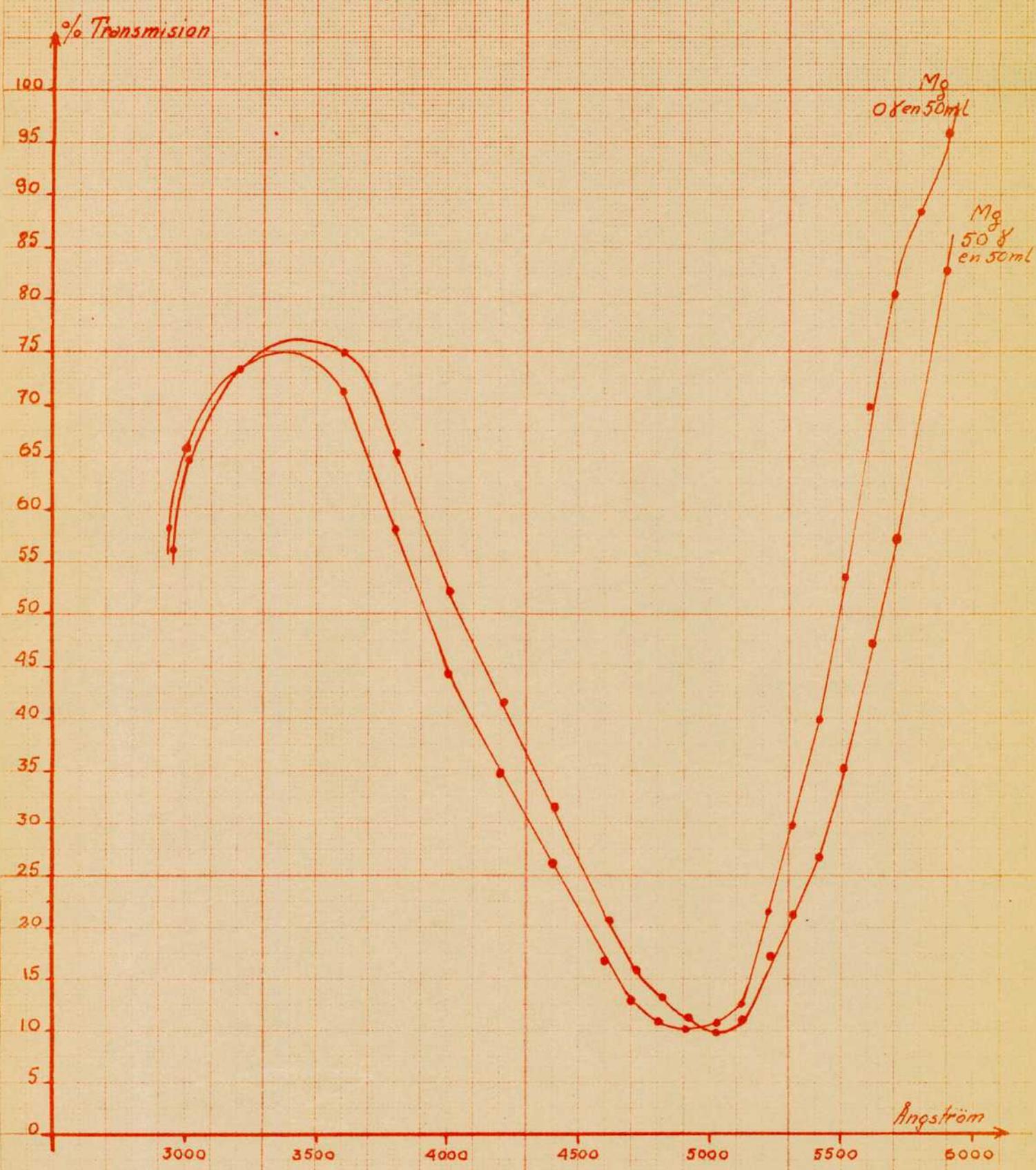


Grafico 2

Estos valores se encuentran representados en el gráfico nº 3 en el cual se puede observar que si bien para el ensayo en blanco y para una concentración de 1 mg/l de magnesio el filtro más adecuado es el M 490 en los dos otros casos es más adecuado el M 515 que corresponde a una longitud de onda de 515 mμ, ya que cubre la zona espectral más conveniente para la reacción. Esto representa una pequeña desviación con respecto al valor recomendado por Taras en su trabajo original que es de 525 milimicrones.

Se ha usado en todas las determinaciones el adaptador para tubos de ensayo como está indicado en el gráfico nº 1 con tubos de ensayo grandes tipo standard de aproximadamente 30 mm de paso de luz, y casi máxima intensidad de luz en la lámpara del fotocolorímetro para obtener la sensibilidad más conveniente.

Transmision en funcion de la longitud
de onda del Fotocolorimetro
(Filtros Monocromaticos)

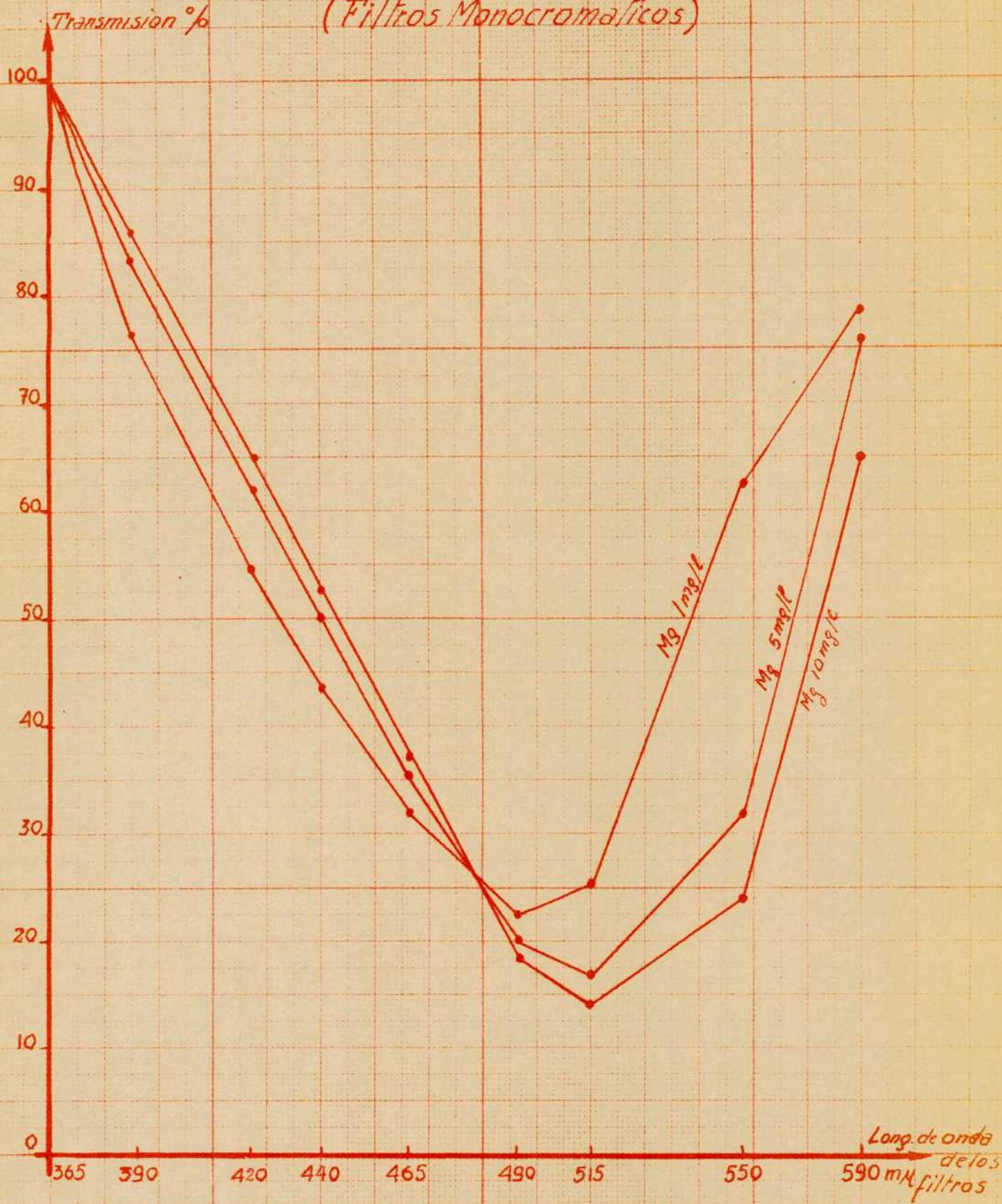


Grafico 3

CURVA de CALIBRACION

Seguindo exactamente el método recomendado por M. Taras pero usando el filtro N 515 en lugar del 525, se han efectuado las determinaciones correspondientes para establecer la curva de calibración, con una serie de tipos conteniendo cantidades crecientes de magnesio (de 1 mg/l hasta 10 mg/l) y usando un volumen total de 50 ml en vez de 100 ml lo cual sin afectar la sensibilidad permite economizar los reactivos. Por lo tanto los volúmenes de los distintos reactivos a agregar quedan modificados en la siguiente manera: se mide una parte alícuota de la solución standard conteniendo entre 0,05 y 0,5 mg de ión magnesio. Luego agregar en orden 0,5 ml de ácido sulfúrico al 0,03 %, 10 ml de la solución saturada de sulfato de calcio y 2,5 ml de la solución standard de aluminio. En ese punto llevar a aproximadamente 40 ml con agua destilada y mezclar el contenido de cada matraz. Luego añadir 5 ml de la solución de almidón, 0,5 ml de la solución de amarillo brillante y 2 ml de hidróxido de sodio. Llevar a volumen, agitar vigorosamente y leer luego en el fotocolorímetro contra un blanco preparado de la misma manera pero sin magnesio.

Los valores obtenidos siguiendo el método propuesto por M. Taras figuran en la tabla correspondiente de la concentración de magnesio en función de la transmisión y extinción.

Transmisión y extinción en función de la concentración de magnesio.

Concentración de Mg.		Transmisión	Extinción	K
mg/l	gamma/50ml	%		
0	0	100	0	-
1	50	89,0	0,0500	0,0500
2	100	83,5	0,0755	0,0377
3	150	76,5	0,1150	0,0383
4	200	72,0	0,1405	0,0351
5	250	66,0	0,1800	0,0360
6	300	63,5	0,1955	0,0326
7	350	61,0	0,2155	0,0308
8	400	60,0	0,2205	0,0276
9	450	58,0	0,2350	0,0260
10	500	57,5	0,2400	0,0240

cuya representación gráfica se inserta en los gráficos nº 4 y 5.

Se puede observar en el gráfico de extinciones que la primera parte de la representación desde 0 mg/l hasta una concentración de 6 mg/l de magnesio da una línea recta entre esas concentraciones o sea que cumple aproximadamente la ley de Beer mientras que de 6 mg/l a 10 mg/l la curva se inclina apreciablemente. En todos los casos los distintos puntos no están alineados perfectamente, con variaciones mayores del 5%, y habiéndose observado que la reproducibilidad de los datos no son del todo satisfactorios debido probablemente a variaciones de temperatura, reactivos u otros factores. Este último hecho que demuestra que algún factor inherente al método propuesto no cumple con las condiciones requeridas, además de la inclinación de la curva que se observa a la concentración de 6 mg/l. de magnesio lo cual indicaría una falta de reactivo amarillo brillante, me alentaron a emprender el estudio detallado de las condiciones analíticas de la reacción para obtener una sensibilidad y una -

*Transmision en funcion de la
Concentracion de Mg*

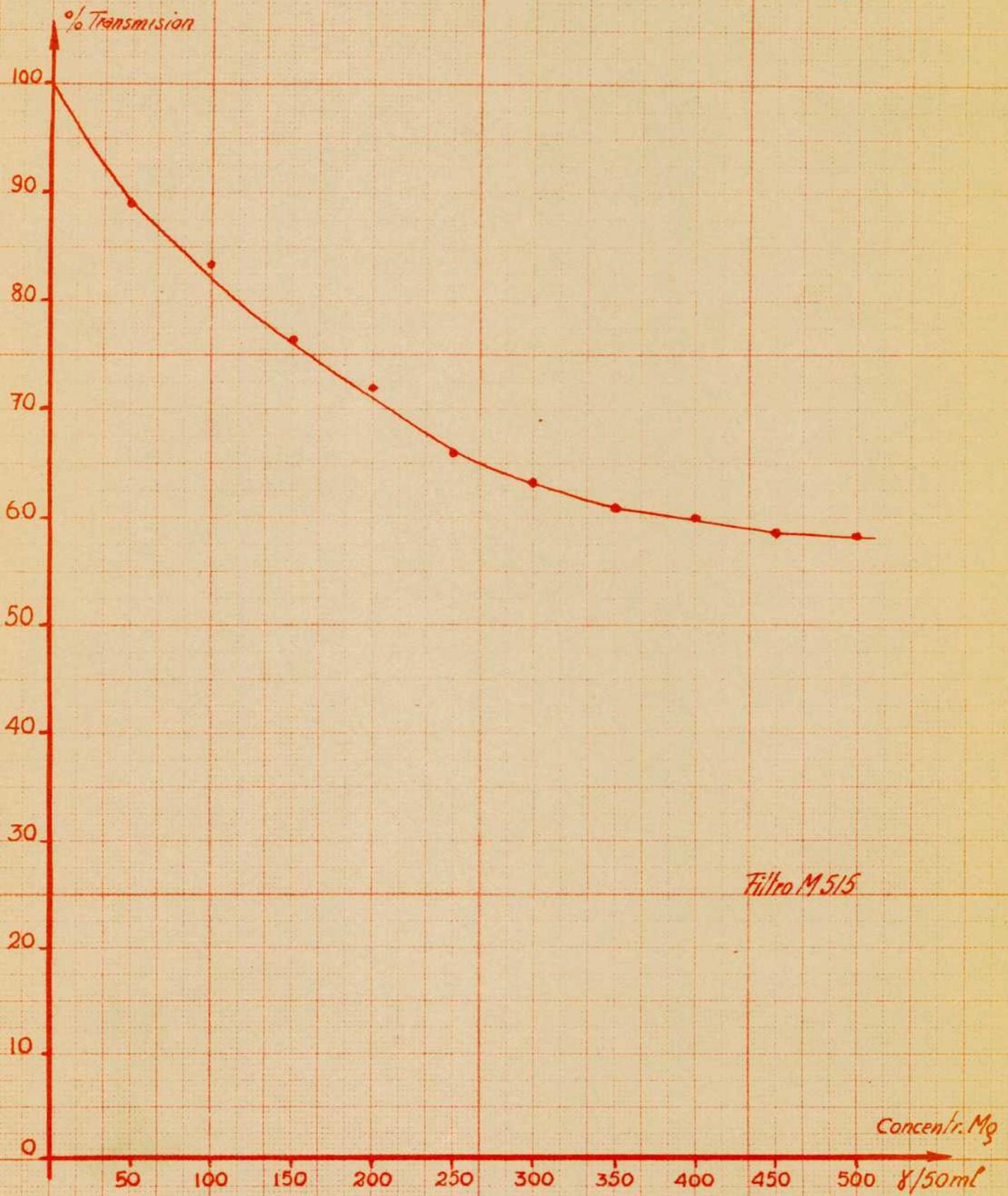


Grafico 4

*Extincion en funcion de la concentracion
de Mg*

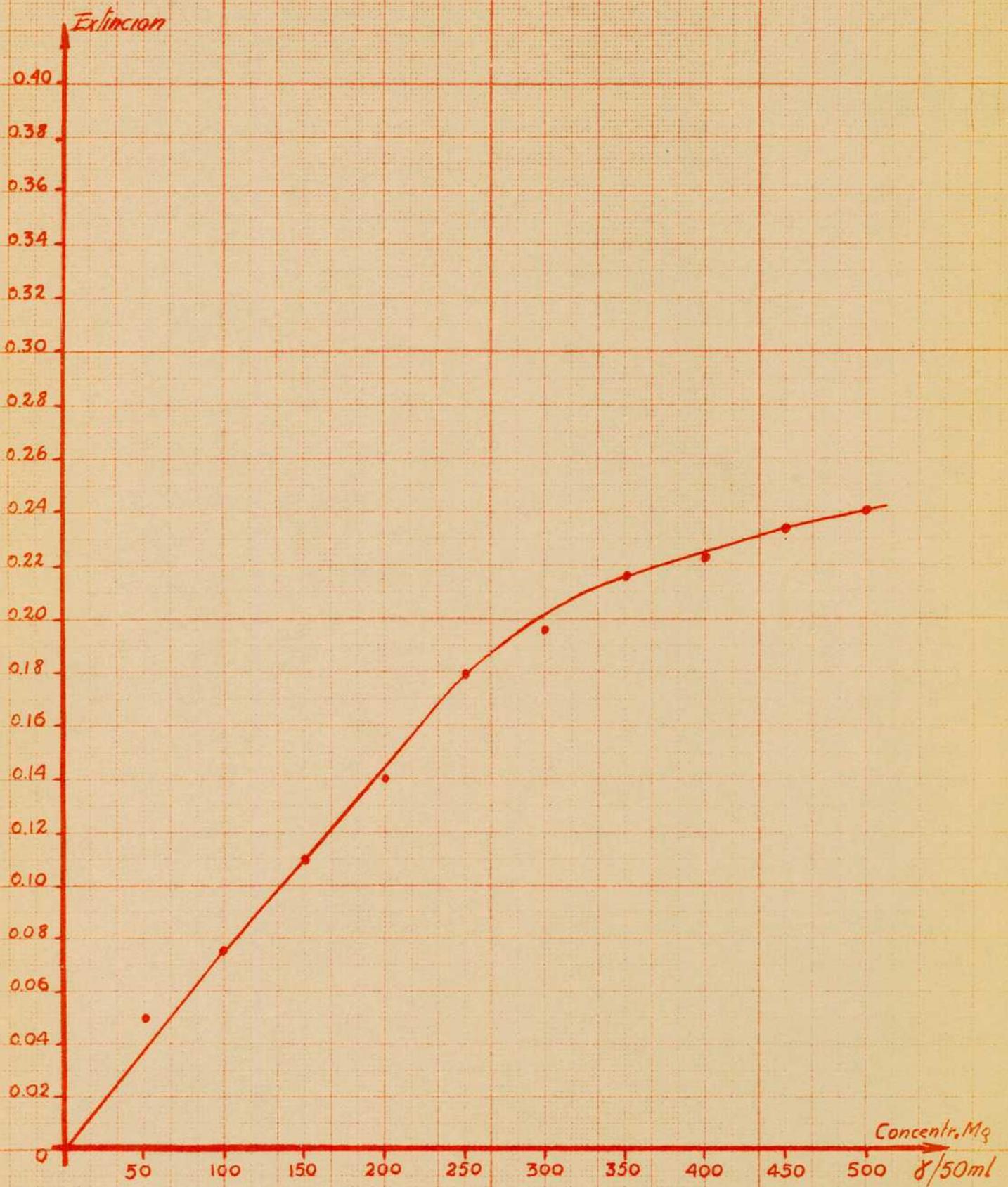


Grafico 5

reproducibilidad que hagan posible su aplicación al análisis foto colorimétrico del magnesio, dentro de los errores comunes aceptados en la colorimetría.

A tal efecto he seguido un determinado plan de trabajo para estudiar las condiciones óptimas a que se debe efectuar la reacción, determinando con ese objeto los efectos que se observan al variar las concentraciones de los distintos reactivos usados en la reacción para establecer la cantidad óptima de cada uno de ellos que deben usarse. El plan seguido ha sido el siguiente:

- a).- Influencia de la concentración de amarillo brillante.-
- b).- Influencia del tiempo.-
- c).- Influencia de la concentración final de hidróxido de sodio.-
- d).- Influencia de la temperatura.-
- e).- Efecto del ión aluminio en la reacción.-
- f).- Efecto del ión calcio en la reacción.-

INFLUENCIA de la CONCENTRACION de AMARILLO BRILLANTE

En la observación de la curva del gráfico nº 5 se nota que en la zona de concentraciones mayores de magnesio ésta tiende a ser horizontal, debido a que el colorante ha sido totalmente fijado por el hidróxido de magnesio. Por lo tanto puede preverse que una mayor cantidad de reactivo debe poder extender el rango de concentraciones de magnesio a emplear, en la que prevalezca la ley de Beer. Efectivamente por filtración de un tipo preparado con una concentración de 0,5 mg/50ml de magnesio, se obtiene una solución desprovista de color cuando aquel fué obtenido con 0,5 ml de colorante como indica el método de Taras, pero pasa coloreada cuando tiene mayor cantidad de éste. No obstante hay que hacer notar que no conviene exagerar demasiado la cantidad del mismo ya que a su vez disminuye la sensibilidad de las lecturas al aumentar la concentración de reactivo en forma desmesurada.

En diversas experiencias efectuadas se ha establecido que la cantidad óptima de reactivo a agregar, que sea totalmente fijada por el hidróxido de magnesio hasta la concentración máxima usada en los tipos es de 0,75 ml de amarillo brillante al 0,05 % en 50 ml de volumen total del tipo, lo que supone una segunda modificación al método original de M. Taras que solo usa 0,5 ml. Por lo tanto en todas las experiencias subsiguientes se ha adoptado esa concentración de colorante.

INFLUENCIA del TIEMPO

Los resultados obtenidos en una serie de tipos no varían si los mismos son leídos en el fotocolorímetro en tiempos comprendidos entre 15 minutos y 1 hora después de preparados. Mayores tiempos influyen dando como resultado un error por exceso.

En el gráfico nº 6 están representados los valores obtenidos comparando las lecturas con las efectuadas a los 15 minutos, 5 horas y 24 horas de preparados los tipos. Los valores correspondientes a dichas curvas son los siguientes:

Transmisión en función de la concentración de Mg. Influencia del tiempo.

Tipo	Concentración de Mg.	Transmisión %		
	gammas/50ml.	15 min.	5 horas	24 horas
0	0	100,0	100,0	100,0
1	50	91,0	91,0	90,0
2	100	83,0	82,0	80,0
3	150	75,0	73,5	70,5
4	200	67,0	65,0	63,0
5	250	61,0	58,0	56,0
6	300	56,0	53,0	51,5
7	350	51,0	48,0	46,0
8	400	46,0	43,0	41,5
9	450	42,0	40,0	38,5
10	500	40,0	38,0	36,5

De los valores dados anteriormente se deduce que la variación de la concentración de magnesio con el tiempo no es debida a la inestabilidad del reactivo utilizado, ya que los tipos que no contienen magnesio permanecen con su valor uniforme de transmisión, aún después de 24 horas de haber sido, preparados. La inestabilidad

Variación de la transmisión en función del tiempo

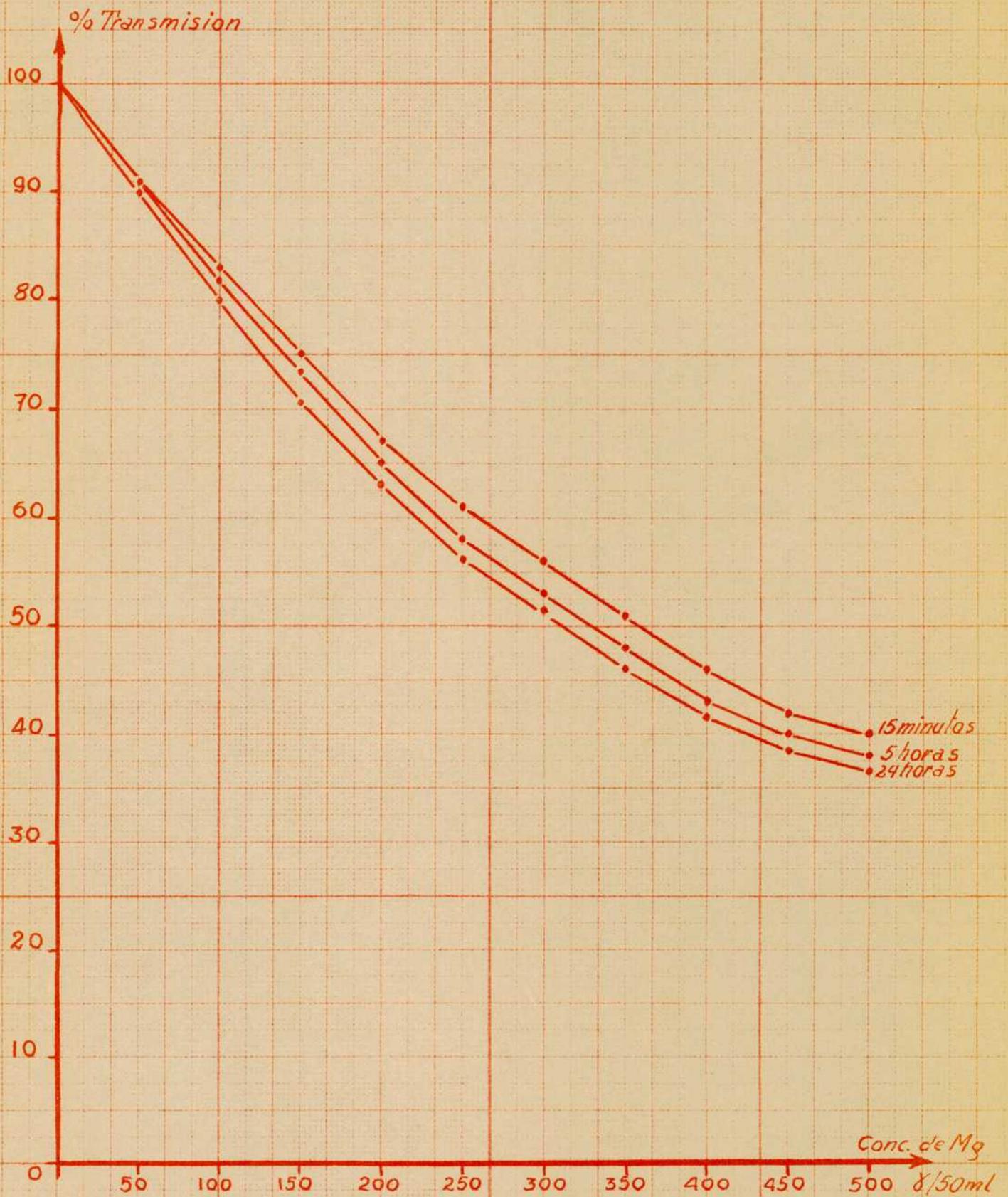


Grafico 6

del tipo 0 se comprobó midiéndolo contra un ensayo en blanco constituido por agua destilada.

Parece ser que la variación de la transmisión es debida a una disminución de la capacidad de absorción del hidróxido de magnesio con el tiempo. También podría admitirse la originación de una cristalización del hidróxido de magnesio o a transformación superficial del coloide disperso, etc. (20).-

INFLUENCIA de la CONCENTRACION FINAL de HIDROXIDO de SODIO

La cantidad de hidróxido de sodio agregada para precipitar el hidróxido de magnesio debe ser tal que todos los tipos tengan igual concentración de hidróxilos o pH. Como ese valor en este caso particular sobrepasa el límite de las escalas de los potenciómetros comunes no se ha podido medir en ellos. Por lo tanto se ha estudiado la variación de la transmisión en función de la cantidad de HONa al 20 % agregados para 50 ml de volumen total de cada tipo. Se efectuaron tres series con cantidades crecientes de magnesio, de 50, 250, y 500 gammas en 50 ml. En el gráfico nº 7 estan representados los valores obtenidos de la transmisión en función de la concentración de HONa para esas tres concentraciones de magnesio. Los valores correspondientes a dichas curvas son las siguientes:

Transmisión en función de la concentración de HONa.

HONa al 20 % ml.	Transmisión % Concentración de magnesio		
	50 gammas/50ml.	250 gammas/50ml.	500 gammas/50ml.
0	100,0	100,0	100,0
0,5	98,0	76,5	60,0
1,0	97,0	70,5	58,0
1,5	96,5	68,0	56,5
2,0	96,5	67,0	56,0
2,5	96,0	66,0	55,0
3,0	95,5	65,0	54,0
3,5	95,5	64,5	53,0
4,0	95,5	62,5	51,5
4,5	95,0	62,0	51,0
5,0	95,0	61,0	50,0

Como se observa en el gráfico correspondiente la transmisión disminuye al aumentar la concentración de hidróxido de sodio, - siendo esa disminución más manifiesta para las concentraciones de --

Influencia de la concentración de HONa



Grafico 7

magnesio de 250 y 500 gammas/50ml mientras que para 50 gammas/50ml - la disminución es muy lenta. La curva representativa disminuye progresivamente no observándose ninguna estabilización entre las concentraciones estudiadas. Por lo tanto la elección de la concentración a usarse en la reacción no es del todo fácil.

Si bien en el método propuesto por H. Taras se usa una concentración de 2 ml. de HONa al 20 %, en el presente trabajo se ha preferido una concentración algo mayor, 2,5 ml. para 50 ml. de volumen total del tipo, pues los datos son mejor reproducibles a esa concentración. Por otra parte no conviene aumentar demasiado esa concentración como podría parecer a primera vista, pues disminuye la exactitud de las lecturas al aumentar la concentración de HONa.

Por lo tanto en todas las experiencias posteriores se ha adoptado la concentración de 2,5 ml de hidróxido de sodio al 20 % en 50 ml. de volumen total de cada tipo.

Se recomienda realizar cuidadosamente el agregado de la solución de hidróxido de sodio tratando de seguir siempre la misma técnica pues de lo contrario pueden haber diferencias que afecten los resultados en forma apreciable.

De las diversas técnicas aconsejadas al respecto, la más rápida y eficiente, consiste en efectuar el agregado de la solución de hidróxido de sodio gota a gota y agitando vigorosamente el matraz durante la operación.

INFLUENCIA de la TEMPERATURA

Para estudiar la variación de la transmisión con la temperatura se efectuaron determinaciones de series de tipos de concentraciones de magnesio crecientes a distintas temperaturas cuyos valores numéricos se dan en la tabla siguientes:

Transmisión en función de la concentración de magnesio.

Influencia de la temperatura.

Tipo	Concentración de Mg. gammas/50ml.	Transmisión % Temperatura		
		10°C	20°C	30°C
0	0	100,0	100,0	100,0
1	50	90,0	91,0	92,0
2	100	81,0	82,0	83,5
3	150	74,0	75,0	76,0
4	200	66,5	68,0	69,5
5	250	60,5	62,0	63,0
6	300	55,5	57,0	58,0
7	350	50,5	52,0	53,0
8	400	46,0	48,0	49,0
9	450	42,5	43,5	45,0
10	500	38,5	40,0	41,0

y cuyos valores estan representados en el gráfico 7. De los mismos se desprende que variaciones de 10°C de temperatura no afectan los resultados en general dentro de los errores del método. Trabajando a temperaturas mayores de 30°C se observa una mala reproducibilidad del método si bien en la práctica ese caso raras veces ocurrirá. Generalmente las medidas se han realizado entre 18°C y 22°C.

Se recomienda por lo tanto trazada la curva de calibración a una determinada temperatura, efectuar las medidas de transmisión a temperaturas que no difieran en más de 10°C de la anterior y en caso contrario realizar una nueva curva de calibración para esa temperatura.

Variación de la transmisión con la temperatura

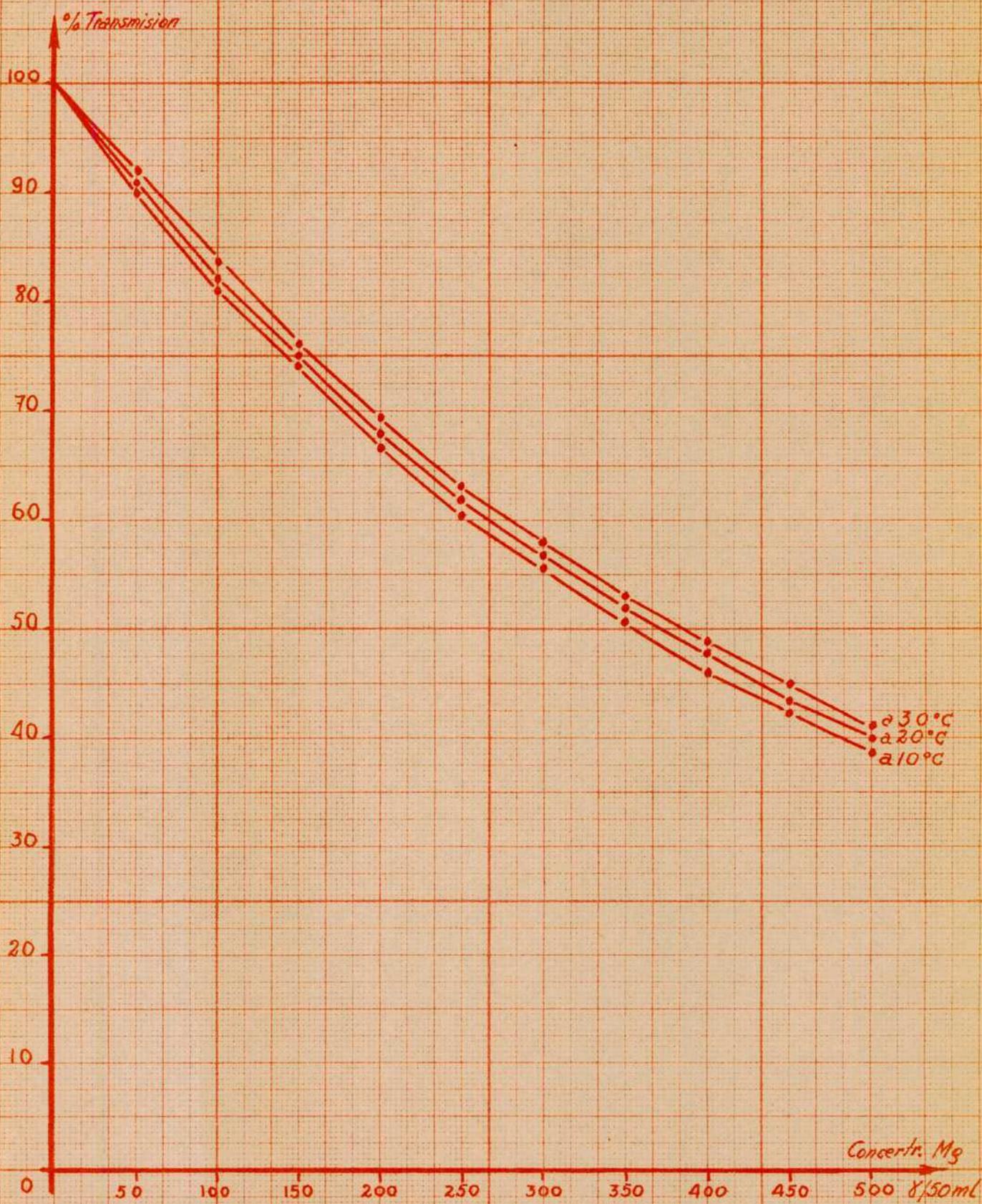


Grafico 7a

EFEECTO del ION ALUMINIO en la REACCION

Algunos procedimientos fotométricos basados en el amarillo de titanio recomiendan la total eliminación del ión aluminio antes de efectuar la determinación de magnesio (28). Esta recomendación está basada en la observación que en ciertas concentraciones el aluminio destruye parcialmente el color del magnesio contribuyendo a que se efectúen lecturas por defecto.

Contrastando con este sorprendente fenómeno, el aluminio en presencia del amarillo brillante ejerce un efecto completamente contrario, intensificando la coloración de la laca magnesio-amarillo brillante.

Para estudiar el efecto de cantidades crecientes de ión aluminio sobre la intensidad de la coloración de la reacción se han realizado los ensayos correspondientes para concentraciones de magnesio de 0,1 - 0,2 y 0,4 mg/50ml cuyas curvas de transmisión en función de la concentración de ión aluminio para esos tres tipos de magnesio figuran en el gráfico nº 8. Los valores correspondientes a dichas curvas son las que figuran en la tabla siguiente:

Transmisión en función de la concentración de aluminio.

Sol. standard de aluminio ml.	Concentr. de Al. mg/50ml.	Transmisión % Concentración de magnesio		
		0,1 mg/50ml.	0,2 mg/50ml.	0,4 mg/50ml.
0	0	94,0	83,5	60,0
1	0,025	84,5	70,0	49,0
2	0,050	83,5	70,5	49,0
3	0,075	84,5	70,0	49,0
4	0,100	84,5	70,0	49,5
6	0,150	84,0	70,5	49,5
8	0,200	85,0	70,0	49,5
10	0,250	84,0	69,5	49,5
12	0,300	83,5	70,5	50,0
14	0,350	84,0	70,0	49,0
16	0,400	84,5	70,0	49,0
18	0,450	83,5	70,5	49,0
20	0,500	84,0	69,5	49,0

Influencia del Aluminio en el color del Magnesio

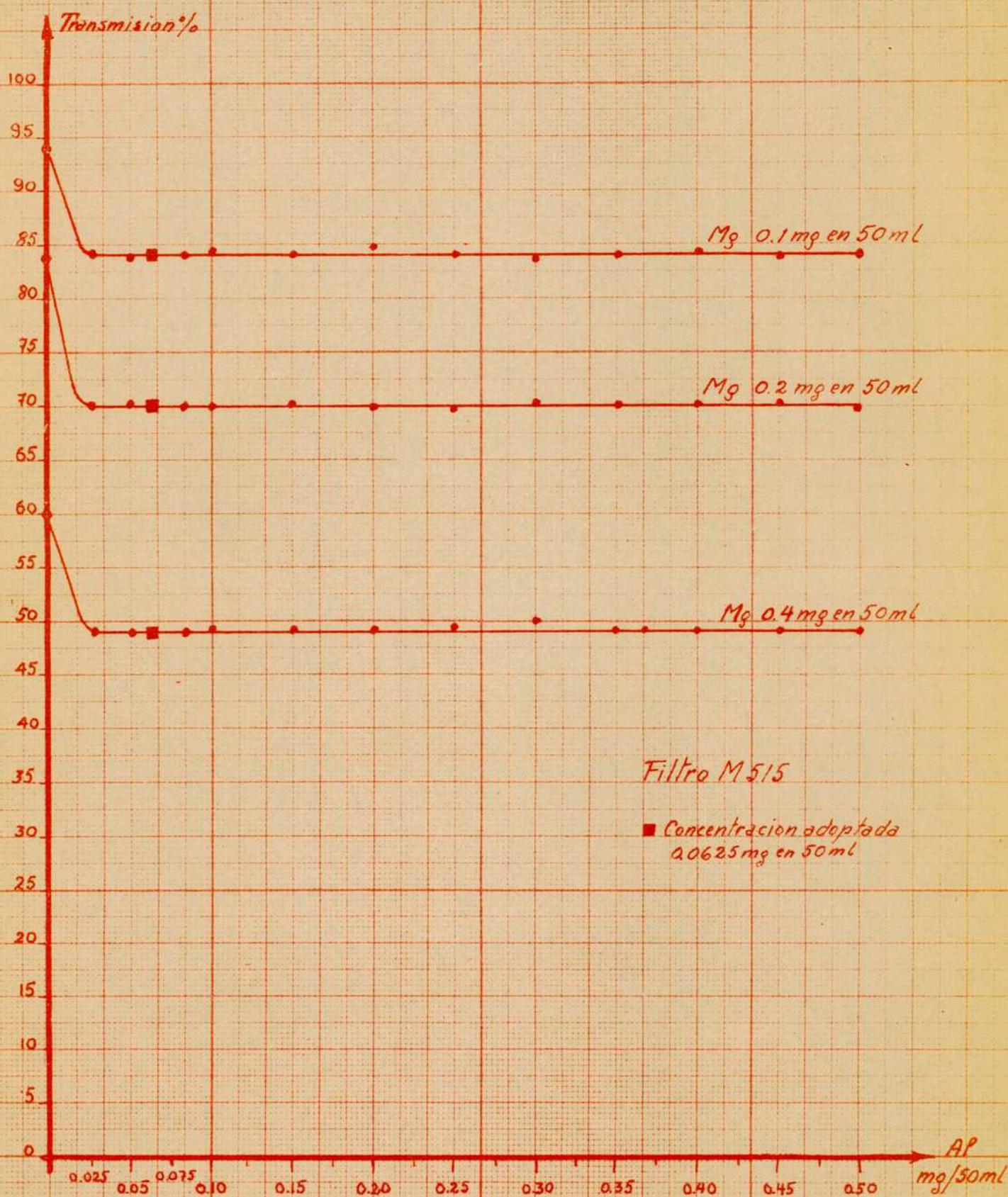


Grafico 8

De los datos numéricos y el gráfico se puede observar - que el ión aluminio aumenta notablemente la intensidad del color de la reacción hasta una concentración de 0,025 mg/50ml de aluminio permaneciendo luego constante en su acción hasta una concentración de - 0,50 mg/50ml. de ión aluminio. Con una concentración de 0,025 mg/50ml. de aluminio la intensidad del color es tal que las lecturas indican una cantidad dos veces mayor que el contenido real de magnesio, cuando este último es agregado en una concentración de 0,1 mg/50ml. como se puede ver claramente en el gráfico.

El ión aluminio por si solo no produce cambios de color en la droga. Junto con el magnesio sin embargo ejerce un efecto marcado en la intensidad del color. Concentraciones tan pequeñas como 0,0025 mg/50ml de ión aluminio son suficientes para causar una notable intensificación de la laca roja. La intensificación crece con pendiente muy grande hasta una concentración de 0,05 mg/50ml quedando a un mismo nivel desde ese punto hasta una concentración de 0,50 mg/50ml.

Experiencias efectuadas con mayores concentraciones de aluminio han demostrado que encima de 0,5 mg/50ml. comienzan a intervenir factores desconocidos que atenúan progresivamente el color de la reacción. A 1 mg/50ml de aluminio, el color del sistema magnesio amarillo brillante alcanza nuevamente el equivalente de 0 mg/50ml de ión aluminio. Por último el ión extingue el color del magnesio - hasta que las lecturas no indican mas magnesio cuando se ha alcanzado una concentración de 2,5 mg/50ml de aluminio.

El margen de concentraciones de aluminio debe por lo tanto estar comprendida entre 0,025 y 0,500 mg/50ml a los efectos del análisis con amarillo brillante.

La concentración adoptada en el presente trabajo ha sido de 0,0625 mg/50ml que corresponde a tomar 2,5 ml. de la solución standard de aluminio para un volumen total del tipo de 50 ml.

NOTA

Quando se sabe que el agua a analizar contiene mas de 1 mg/lt. de aluminio no es necesario por supuesto el agregado de la solución standard de aluminio.

ESECTO del ION CALCIO en la REACCION

El ión calcio ejerce una influencia similar, aunque no tan -- pronunciada como el aluminio, En el gráfico N° 9 pueden observarse -- las curvas de transmisión en función de la concentración de calcio -- para una concentración de magnesio de 0,2 mg/50 ml, en ausencia y -- presencia de 0,25 mg/50 ml de ión aluminio. Los valores correspon--- dientes a dichas curvas son los que figuran en la tabla siguiente:

Transmisión en función de la concentración de calcio,
en ausencia y presencia de aluminio.

Conc. ión Ca. mg/50ml	Conc. de Mg. mg/50ml.	Transmisión %	
		Concentración de aluminio	
		0 mg/50ml.	0,25 mg/50ml.
0	0,2	90,0	75,0
1,25	"	86,0	71,5
2,50	"	83,0	70,0
3,75	"	81,5	68,0
5,00	"	81,5	67,5
6,25	"	81,0	68,0
7,50	"	81,5	68,0
8,75	"	82,0	68,0
10,00	"	81,5	68,0
11,25	"	81,5	67,5
12,50	"	81,0	67,5

La pendiente de las curvas de calcio, como se puede observar en el gráfico, es muy suave en contraste con la incipiente gran in-- clinación de las curvas del ión aluminio del gráfico anterior.

También el ión calcio por sí solo no produce cambios de color en la droga pero en presencia de magnesio intensifica lentamente el color de la laca formada hasta llegar a una concentración de ----- 5 mg/50 ml desde donde permanece constante en su acción hasta una --

Influencia del Calcio en el color del Magnesio (en ausencia y presencia de Aluminio)

Concentración de Magnesio 0.2 mg en 50 ml

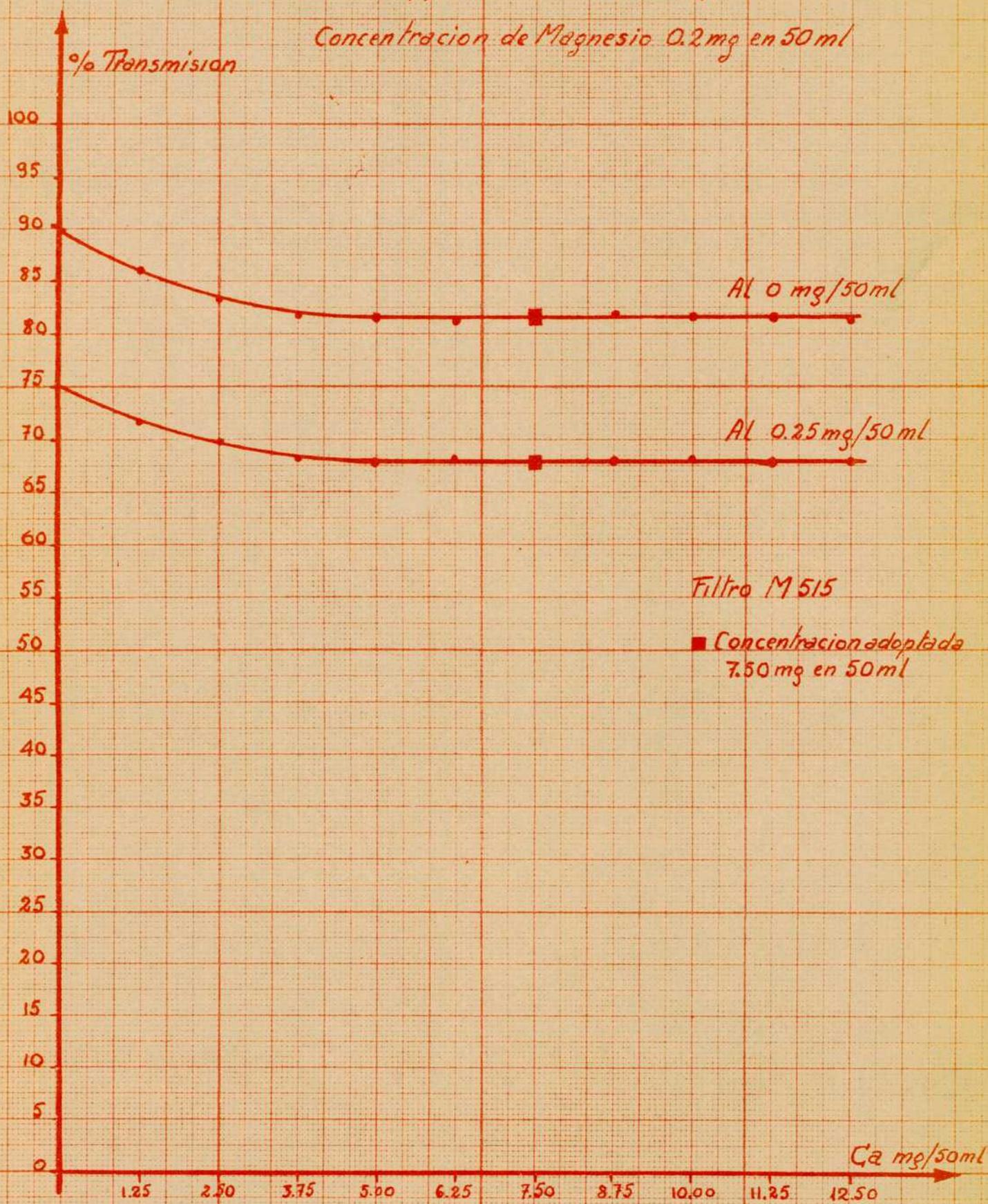


Grafico 9

concentración de 12,5 mg/50ml de ión calcio que es la máxima concentración estudiada en el presente trabajo.

La acción del aluminio se suma a la del calcio en su efecto intensificador de la coloración como puede verse en la curva inferior del gráfico nº 9.

La concentración adoptada en el presente trabajo ha sido de 7,5 mg/50ml de volumen total del tipo lo cual corresponde a tomar 10 ml de la solución saturada de sulfato de calcio para ese volumen total del tipo.

Es sin duda muy interesante el comportamiento de estos dos iones, aluminio y calcio, frente al amarillo brillante ya que además de sensibilizar la reacción al intensificar la coloración de la laca permite eliminar de esa manera dos interferencias comunes en las aguas llevando precisamente esa interferencia al máximo donde su acción permanece constante. Sobre todo con respecto al aluminio el método del amarillo brillante tiene ventajas sobre el amarillo de titanio ya que no es necesaria su eliminación previa. Si bien el contenido de aluminio de las aguas tratadas es generalmente bajo, en ciertas ocasiones puede aumentar considerablemente.

Una situación tal muchas veces prevalece durante el invierno donde la coagulación con sulfato de aluminio es impedida en parte por las bajas temperaturas del agua quedando cierta proporción del aluminio en solución.

CURVA de CALIBRACION

(con las modificaciones introducidas al método de M.Taras).

Teniendo en cuenta las modificaciones introducidas al método original de M. Taras en lo que respecta a la cantidad de reactivos agregados y distinto filtro usado, se ha determinado una nueva curva de calibración con diferentes tipos de magnesio en un rango de concentraciones entre 0 y 10 mg/lit de ión magnesio.

Los datos numéricos que figuran a continuación corresponden al promedio de 5 determinaciones de transmisión, haciéndose notar que en ningún caso las diferencias de transmisión han sido mayores del 0,5 %.

Transmisión y extinción en función de la concentración de Mg.

Tipo	Conc. de Mg gamas/50ml.	Transmisión %	Extinción	K
0	0	100,0	-	-
1	50	91,0	0,0416	0,0416
2	100	82,0	0,0833	0,0416
3	150	75,0	0,1250	0,0416
4	200	68,0	0,1684	0,0421
5	250	62,0	0,2092	0,0418
6	300	57,0	0,2425	0,0404
7	350	52,0	0,2825	0,0403
8	400	48,0	0,3225	0,0403
9	450	43,5	0,3616	0,0401
10	500	40,0	0,4050	0,0405

El valor promedio de la constante de la Ley de Beer --
 $K = 0,0410$.

Las curvas correspondientes a estos valores se encuentran en el gráfico nº 10 para transmisiones y en el nº 11 para las extinciones.

De las experiencias efectuadas se observa que la reproducibilidad del método, luego de introducidas las modificaciones propues

Transmision en funcion de la concentracion
de Mg



Grafico 10

Extinción en función de la concentración de Mg

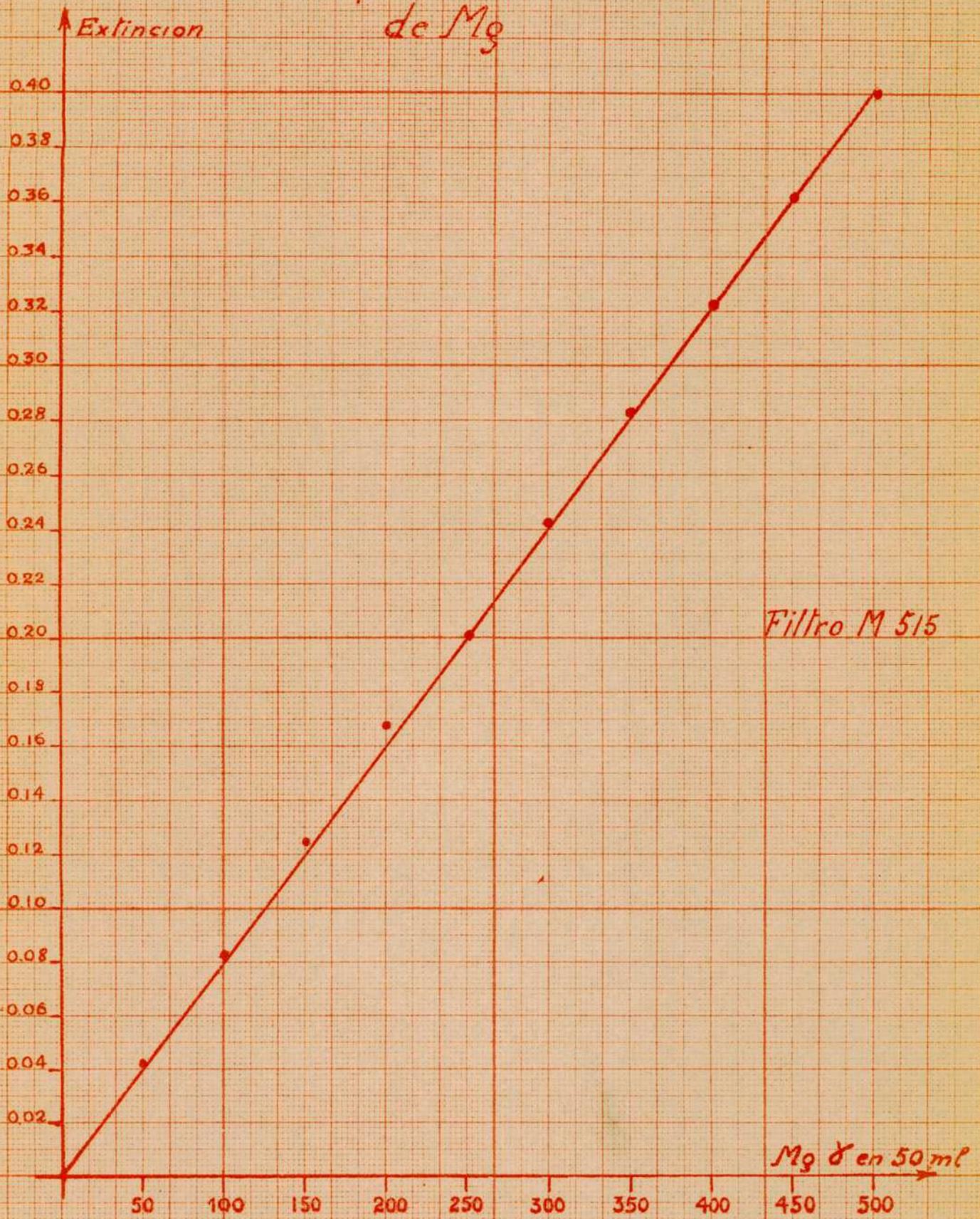


Grafico 11

tas en este trabajo, es muy buena, además de cumplir la reacción la ley de Beer en ese rango de concentraciones tomadas, como se puede ver comparando los distintos coeficientes de extinción que permanecen sensiblemente constantes, con diferencias menores del 3 % con respecto al valor promedio, lo cual estará dentro de los errores comunes en experiencias colorimétricas. Por otra parte esos errores pueden deberse, fuera de los errores de lectura en las medidas del fotocolorímetro o al añadido de los reactivos, al tamaño variable de las partículas coloidales, fenómenos de dicromatismo, turbiedad, impurezas en los reactivos, etc.

En lo que respecta a la sensibilidad es superior a la del método que usa amarillo de titanio, pudiéndose determinar hasta 0,010 mg con una exactitud de 0,0001 mg.

La ventaja del método con las modificaciones que he propuesto con respecto al método original consisten en que la mayor concentración de reactivo e hidróxido de sodio empleados permiten extender el rango de concentraciones de magnesio donde prevalece la ley de Beer, pudiéndose calcular la concentración de magnesio analíticamente sin el uso de la curva de calibración, conociendo la constante de la ley de Beer o sea el coeficiente de extinción. Además la curva es considerablemente más empinada que la que da el método original, aumentando con ello la sensibilidad pues una diferencia de concentraciones dadas corresponde a una diferencia más grande en las medidas de transmisión. Por lo tanto es obvio que la curva más empinada siempre da más amplitud en las lecturas y mayor exactitud en las medidas.

METODO PROPUESTO

En base a las experiencias efectuadas en el presente trabajo y las modificaciones introducidas al método original de M. Taras propongo el siguiente método para la determinación de magnesio.

Reactivos: las soluciones se prepararán de acuerdo a la siguiente técnica:

Solución concentrada de magnesio: se pesan 10,1353 gramos de sulfato de magnesio heptahidratado ($SO_4Mg \cdot 7H_2O$), se disuelven en un litro de agua destilada y se filtra por papel Whatmann N° 40.

Solución típica de magnesio: se toman 25 ml de la solución stock de magnesio y se llevan a 250 ml con agua destilada. 1 ml de esta solución corresponden a 0,1 mg de ión magnesio. Ese valor debe ser confirmado por análisis gravimétrico.

Solución concentrada de aluminio: se disuelven 3,09 gramos de sulfato de aluminio octadecahidratado ($(SO_4)_3Al_{12} \cdot 18H_2O$) en un litro de agua destilada y se filtra por papel Whatmann N° 40.

Solución típica de aluminio: se toman 25 ml de la solución stock de aluminio y se llevan a 250 ml con agua destilada. 1 ml de esta solución corresponden a 0,025 mg de ión aluminio.

Solución saturada de sulfato de calcio: 1 litro de agua a la temperatura ambiente se saturan con sulfato de calcio anhidro y se filtra por papel Whatmann N° 41. No debe calentarse el agua para obtener la saturación pues la solubilidad del sulfato de calcio disminuye con la temperatura.

Solución de amarillo brillante al 0.05%: se pesan 0,5 gramos de la droga sólida, se disuelven en un litro de agua destilada y se guarda en frasco de vidrio color caramelo.

Solución de ácido sulfúrico al 0.03%: en un matraz aforado de un litro conteniendo 500 ml de agua destilada se vierten con cuidado 0,3 ml de ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,84 y se completa una vez --

frio el volumen con agua destilada.

Solución de hidróxido de sodio al 20%: se pasan 200 gramos de hidróxido de sodio en lentejas y se disuelven en aproximadamente 800 ml de agua destilada en un vaso de precipitación colocado en baño de agua fría y agitando continuamente. Una vez frío se lleva el volumen a un litro. Guardar en frasco de vidrio parafinado y filtrar periódicamente por lana de vidrio para eliminar las partículas de parafina que se desprenden.

Solución de almidón al 1%: se miden 100 ml de agua destilada, se ponen en un vaso de precipitados y se lleva a ebullición. Luego se añade poco a poco 1 gramo de almidón soluble manteniendo la ebullición durante algunos minutos más. Se filtra en caliente por papel de filtración media y una vez frío se completa el volumen a 100 ml. Se recomienda preparar la solución fresca cada día o a lo sumo cada dos días

Técnica: preparar una serie de 10 tipos en matraces aforados de 50 ml con concentraciones de magnesio crecientes, tomando los volúmenes de la solución típica de magnesio que figuran en la tabla en la cual también está expresada la concentración de magnesio de cada tipo en gammas/50ml. y en mg/lt.

Tipo	Sol. típica de Mg. ml.	Conc. de Mg. gammas/50ml.	Conc. de Mg. mg/lt.
0	0	0	0
1	0,5	50	1
2	1,0	100	2
3	1,5	150	3
4	2,0	200	4
5	2,5	250	5
6	3,0	300	6
7	3,5	350	7
8	4,0	400	8
9	4,5	450	9
10	5,0	500	10

Luego agregar en orden 0,5 ml de la solución al 0,03 % de ácido sulfúrico, 10 ml de la solución saturada de sulfato de calcio y 2,5 ml de la solución típica de aluminio. En este punto llevar el volumen a aproximadamente 40 ml con agua destilada y agitar bien. Luego añadir 5 ml de la solución al 1 % de almidón y con microbureta 0,75 ml de la solución de amarillo brillante al 0,05 %. Mezclar bien el contenido de los matraces, y mientras se agita agregar lentamente 2,5 ml de la solución al 20 % de hidróxido de sodio. Completar el volumen hasta 50 ml con agua destilada, agitar vigorosamente durante un minuto y leer en el fotocolorímetro con filtro monocromático de 515 milimicrones, dando al tipo 0 el valor de 100 % de transmisión y tratando de que el tiempo que transcurra entre la preparación de los tipos y las lecturas en el fotocolorímetro no sea mayor de una hora.

Con los valores obtenidos en las lecturas construir la curva de calibración de la extinción en función de la concentración de magnesio que en este caso como la reacción cumple la ley de Beer deberá dar una línea recta entre las concentraciones tomadas, y calcular el coeficiente de extinción K de la ley de Beer promedio de los 10 tipos que se calcula dividiendo la extinción por la concentración de cada tipo.

Para el análisis de aguas se seguirá la misma técnica tomando en vez de la solución típica de magnesio un volumen determinado de la muestra de agua, de manera que la concentración de magnesio una vez completado el volumen a 50 ml esté comprendido dentro de los límites de concentración tomados en la serie de tipos. Leído el % de transmisión de la cual a su vez se halla la extinción y conocida la constante K obtenida de la curva de calibración, se calcula la concentración de magnesio de acuerdo a la fórmula $K = E_x/c$ siendo $E_x = -\log T$. Según el volumen de muestra de agua tomada el resultado se expresará en mg por litro de agua.

En caso de no cumplir la ley de Beer el cálculo se hará gráficamente usando la curva de calibración.

Cada vez que se renueven algunas de las soluciones usadas en el método, sobre todo en el caso de la solución de amarilla brillante, deberá efectuarse una nueva curva de calibración.

INTERFERENCIAS

Sílice: Si bien el autor no cita esta interferencia en su trabajo original ma ha parecido interesante estudiar la influencia de esta ión en la reacción amarillo brillante-magnesio, puesto que en otros métodos que se basan en el mismo principio de formación de lacas, como por ejemplo el del amarillo de titanio o amarillo tiazol su interferencia llega a ser importante.

En efecto, la sílice soluble y la coloidal, interfieren los resultados obtenidos dando datos por defecto; en especial la que se encuentra en estado coloidal.

La sílice al estado coloidal, en presencia de sílice soluble se prepara a partir de disilicato de sodio, original de la fábrica E. Merck, Darmstadt, tomando 2 gramos del producto ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), agregando agua hasta 500 ml y después 7 ml de solución hidróxido de sodio 2N. Se calienta a 80°C y se deja enfriar lentamente, filtrando por papel Whatmann N° 40. Con ácido clorhídrico se lleva a pH 7,3. El título gravimétrico de la sílice total, obtenido por insolubilización en medio ácido, secado y calcinación hasta peso constante dió el siguiente valor :: 1 ml = 0,0022 gramos de SiO_2 , lo que coincidió con el dato teórico.

Se tomaron 45,4 ml de esta solución y se llevaron a 100 ml. Esta solución contiene por cada ml 0,001 gramos de sílice.

Tiene suma importancia la preparación de la solución, observando en todos los casos los mismos cuidados, por cuanto pequeñas modificaciones alterarán los datos, ya que puede variar muy fácilmente la relación de sílice soluble a sílice coloidal.

Se han efectuado distintas curvas de transmisión en función de la concentración de magnesio con cantidades crecientes de sílice como se puede ver en el gráfico N° 12. Los valores correspondientes a esas curvas son las que figuran en la tabla siguiente:

Transmisión en función de la concentración de magnesio. Influencia de la sílice total.

Tipo	Conc. de Mg gammas/50ml.	Transmisión %					
		Concentración de sílice gammas/50ml.					
		0	500	1000	2000	3000	4000
0	0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	50	91,0	91,5	92,0	92,5	93,0	94,0
2	100	82,0	83,5	85,0	85,5	86,0	87,0
3	150	75,0	77,0	78,0	79,5	80,5	81,5
4	200	68,0	70,0	72,0	73,0	74,0	75,0
5	250	62,0	64,0	66,0	67,5	68,5	70,0
6	300	57,0	58,0	60,0	62,0	63,5	65,0
7	350	52,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0
8	400	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,5
9	450	43,5	45,0	46,5	47,0	48,0	49,0
10	500	40,0	41,5	43,5	45,0	46,0	47,5

La interferencia de la sílice es manifiesta por una disminución de extinción y por lo tanto obtiéndose datos por defecto en la evaluación del magnesio.

Se ha tratado, pero sin resultado alguno, de disminuir la interferencia de la sílice coloidal, calentando la muestra alcalina antes de su análisis, así como también por agregado de ión fluoruro en medio ácido a la muestra inicial, o de ión borato. La falta de eliminación de interferencia es debida a que en las condiciones de trabajo no se solubiliza la sílice coloidal en el primer caso; en segundo y tercer caso tampoco se elimina la interferencia debido a que el ión borato, lo mismo que el fluoruro, son agentes de interferencia análogos a la sílice en la formación de la laca. Además, las concen-

Interferencia de la Silice total

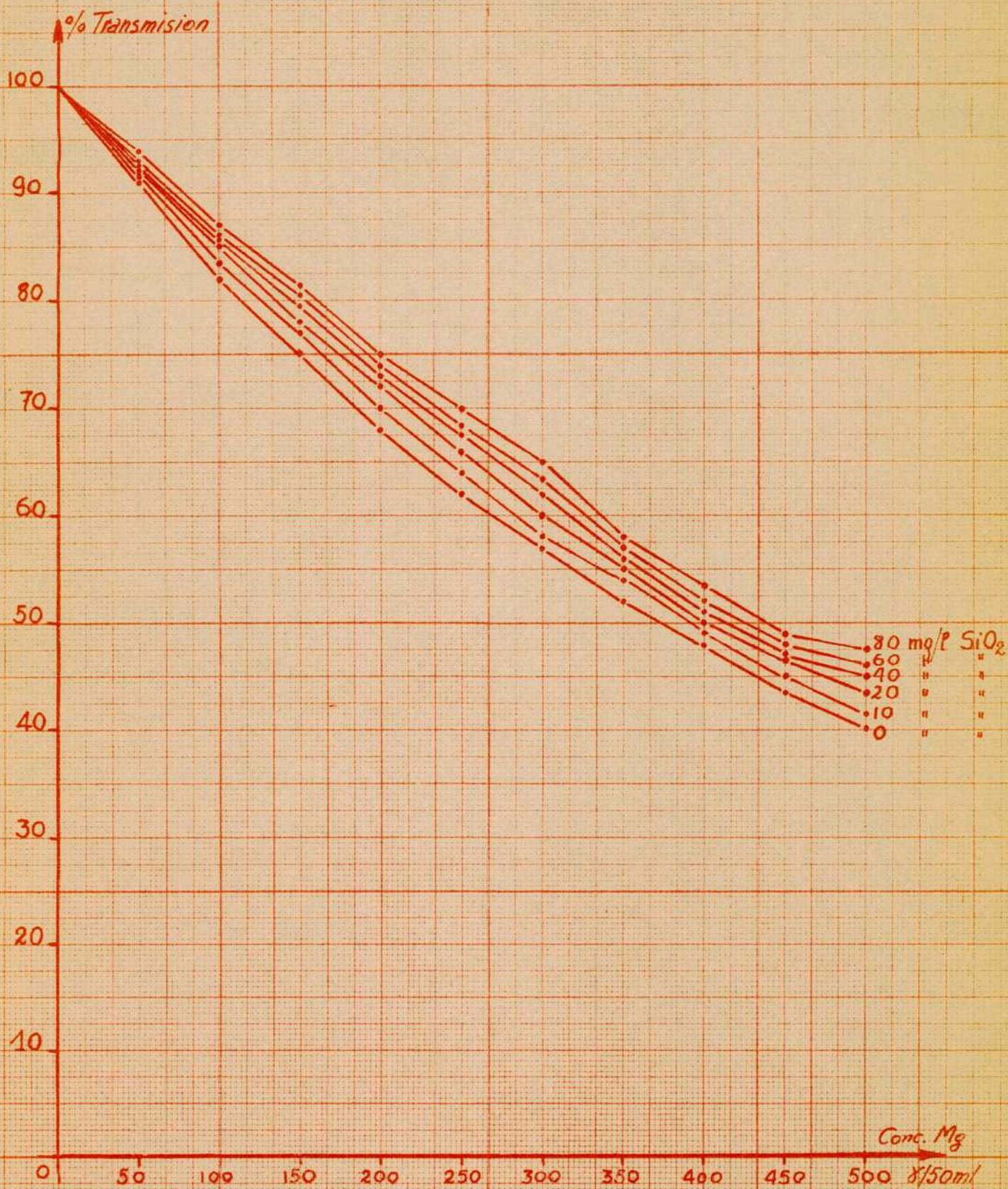


Grafico 12

traciones a agregar para la complejación de la sílice, especialmente en el caso del fluoruro, serían enormes comparadas con las concentraciones de magnesio a determinar. Por lo general los fluoruros impiden la formación de lacas y son agentes de gran fuerza decolorante.

Sílice soluble: la solución madre de sílice soluble se prepara a partir de cuarzo purísimo pro análisis de la firma E. Merck, Larmstadt, pesando un gramo en crisol de platino y llevando a fusión a 900°C -- con el doble de su peso de mezcla fundente, constituida por partes iguales de carbonato de sodio y carbonato de potasio anhidros. Se deja luego una hora en mufla y se disuelve una vez frío en agua destilada en vaso de precipitación hasta completa disolución. Se lleva a volumen de un litro en matraz aforado. Cada mililitro de esta solución contiene un miligramo de sílice.

Se han hecho las experiencias correspondientes para verificar la influencia de cantidades crecientes de sílice para distintas concentraciones de magnesio cuyos valores numéricos se citan a continuación en la tabla correspondiente.

Transmisión en función de la concentración de magnesio. Influencia -
de la sílice soluble.

Tipo	Conc. de Mg. gammas/50ml.	Transmisión %			
		Concentración de SiO ₂ gammas/50ml.			
		0	1000	2000	4000
0	0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	50	91,0	91,0	91,5	92,0
2	100	82,0	83,0	84,0	85,0
3	150	75,0	75,5	76,5	77,5
4	200	68,0	69,0	70,0	71,0
5	250	62,0	63,0	64,5	65,5
6	300	57,0	58,0	59,5	60,5
7	350	52,0	53,0	55,0	56,5
8	400	48,0	49,0	51,0	52,5
9	450	43,5	45,0	46,0	48,0
10	500	40,0	42,0	43,5	45,0

Como se puede inferir de los datos anteriores la interferencia de la sílice soluble es mucho menor que para las mismas concentraciones de sílice total lo cual indica que la interferencia de la sílice se debe en su mayor parte a la que se encuentra al estado coloidal.

Aluminio: ya se ha visto en la parte correspondiente a influencia del ión aluminio en la reacción, que como se vió queda eliminado como interferencia, al agregar una cantidad determinada de solución de sulfato de aluminio hasta alcanzar la concentración específica donde su interferencia es relativamente constante.

Hierro: al estado ferroso no interfiere en las concentraciones comunes en que se puede encontrar en un agua. Al estado férrico no interfiere en cantidades menores a 2,5 mg/l, en exceso a esa concentración contribuye a intensificar el color del magnesio. Se puede eliminar --

Influencia de la Silice soluble

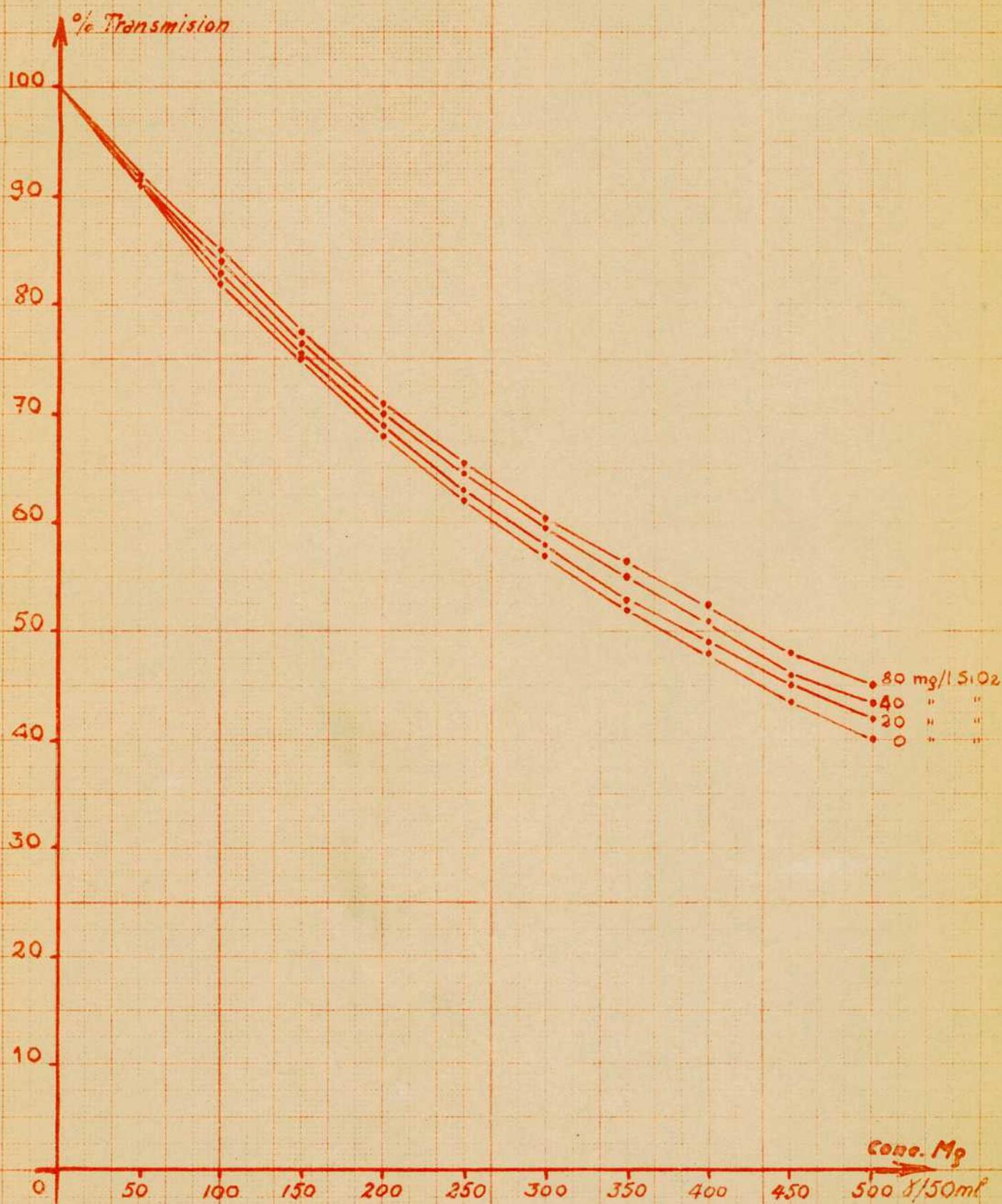


Grafico 13

la interferencia del hierro férrico cuando sobrepasa ese límite de concentración, reduciendo al estado ferroso en que no interfiere --- (21). El agente reductor más conveniente es la hidroxilamina en solución acuosa al 5 %. La solución se prepara disolviendo 5 gramos de hidroxilamina en agua destilada, diluyendo luego a 100 ml. Esta solución debe guardarse en frasco de vidrio color caramelo pues se descompone rápidamente por acción de la luz. Se agrega 1 ml de esta solución antes de añadir los reactivos, cantidad suficiente para reducir completamente todo el hierro presente comunmente en muestras de agua.

Calcio: ya se ha visto su acción en la parte correspondiente a influencia de este ión en la reacción amarillo brillante-magnesio. Se vio como su interferencia queda eliminada llevando precisamente esa interferencia al máximo donde su acción permanece constante aun por el agregado de mayor concentración de calcio.

El hecho de agregar solución saturada de sulfato de calcio tiene por lo tanto el objeto de ponerse en condiciones de trabajar siempre en esa zona de constancia donde una mayor cantidad de ese ión quedará sin efecto sobre la coloración de la laca formada.

Cloruros: se ha estudiado su acción usando una solución de cloruro de sodio y en presencia de 4 mg/lt de magnesio. Se ha observado que hasta una concentración de 250 mg/lt de ión cloruro no interfiere en la reacción mientras que a concentraciones mayores da lecturas por defecto.

Fosfatos: se ha usado para estudiar su interferencia fosfato trisódico, purísimo de la casa E. Merck, constatándose que ese ión molesta en la reacción cuando su concentración es superior a 5 mg/lt produciendo datos de magnesio por defecto. Para un volumen máximo de muestra a tomar de 20 ml para los 50 ml de volumen total del matraz, ese límite de concentración corresponde a 1,25 mg/lt de agua, valor este

que raras veces se encuentra en aguas naturales y por lo tanto solo en contadas ocasiones esta interferencia constituirá un problema.

Fluoruros: la concentración límite de interferencia de este ión es de 5 mg/lt. A concentraciones mayores ocasiona errores por defecto. Es conocido que en general los fluoruros impiden la formación de laca y son agentes de gran fuerza decolorante. Como en el caso del ión fosfato prácticamente ésta interferencia no constituye un problema pues en contadas ocasiones un agua llega a tener concentraciones tales de este ión que su acción se manifieste en la formación de la laca.

Boratos: los boratos en especial al estado de BO_3Na_3 (20) tienen poder interferente grande ya para concentraciones del orden de 2 mg/lt que para el volumen máximo a tomar de 20 ml de agua en 50 ml de volumen total del tipo representa una concentración de 5 mg/lt de agua. En el caso especial de aguas cuya concentración en boratos sobrepase ese valor habrá que recurrir al uso de curvas de corrección que por su aspecto se parecen a las que da la sílice.

Manganeso: la interferencia de este elemento como sal manganosa se ha estudiado utilizando una solución de cloruro manganoso. La concentración máxima de este ión experimentada fué de 2 mg/lt, no observándose ninguna influencia en la reacción a esa concentración, que para el volumen máximo de agua tomado corresponde a un valor de 5 mg/lt de agua, el cual es raramente hallado en las aguas del país.

El ión manganeso al estado mangánico debe estar completamente ausente debido a su efecto destructivo sobre la droga. Ya en muy pequeñas concentraciones oxida al amarillo brillante aun antes de agregar el hidróxido de sodio.

Esta interferencia puede eliminarse, en el improbable caso de que se halle presente en el agua, por reducción con hidroxilamina, siguiendo la misma técnica indicada al tratarse la influencia del Hierro.

Cloro libre: su influencia tiene importancia en el caso del análisis de aguas tratadas con cloro, como en el caso del agua corriente de la Capital Federal.

Aguas muy cloradas deben ser dechloradas antes de comenzar el análisis pues sino debido a la acción oxidante del cloro sobre la droga se producen errores apreciables en las lecturas. Muestras de agua que contengan 0,5 mg/lit o menos de cloro libre no requieren un tratamiento previo ya que a esa concentración la interferencia está dentro del error del método.

Una manera de eliminar esta interferencia es llevando la muestra de agua a ebullición antes de comenzar el análisis, con lo cual se consigue una evaporación suficiente del cloro.

Una manera mas rápida e igualmente eficiente consiste en dechlorar el agua con diversos reactivos de los cuales los mas empleados son el sulfito de sodio, nitrito de sodio y fenol. Un mililitro de solución al 1 % de cualquiera de estos tres reactivos es suficiente para dechlorar cantidades comunes en aguas tratadas (hasta 5 mg/l) Para cantidades menores de cloro libre pueden ser tomados por supuesto menos volumen de alguno de esos reactivos.

No se recomienda el uso del agente dechlorador tiosulfato de sodio pues da un precipitado de sulfuro coloidal inmediatamente despues de ser agregado y por lo tanto no es posible usarlo en este método.

Bicarbonatos y carbonatos: estos iones tan comunes en todas las aguas naturales tienen influencia en la reacción del magnesio con el amarillo brillante cuando se omite el agregado del ácido sulfúrico como indica el método de M. Taras. El objeto del agregado de la solución al 0,03 % de ácido sulfúrico es de descomponer los carbonatos y bicarbonatos para eliminar así su interferencia, como también lo indican Bengolea y Amato y R. García en sus respectivos trabajos al tratar la interferencia de estos iones.

APLICACION al ANALISIS de AGUAS

Se ha estudiado finalmente la aplicación del método del amarillo brillante, con las modificaciones propuestas en el presente trabajo, al análisis de aguas de distintas localidades del país y con variada concentración de magnesio, comparando los datos obtenidos, con los del método del amarillo de titanio original de Ludwig y Johnson con las modificaciones introducidas por Bengolea y Amato, que actualmente es usado como método oficial para la determinación de magnesio en aguas en los laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación.

Los valores obtenidos para aguas de las localidades que se indican figuran en la tabla siguientes:

Muestra de agua	Am.Titanio	Amarillo brillante			Mg mg/lt.
	Mg mg/lt.	ml muestra	Trans %	Ext.	
Bragado	30	10	62,0	0,205	25
González Chaves	22	10	71	0,150	20
Formosa	445	0,5	64	0,195	487
Capital Federal	9	10	84	0,075	9
Avellaneda	33	10	55	0,260	31,7
San Isidro	9	10	86	0,065	8
San Martín	16	10	75	0,125	15,26
Formosa	340	10,5	70	0,155	380
La Rioja	11,2	10	83	0,080	10
Cañada de Gómez	18	10	72	0,1405	17
Dolores	9	10	83,0	0,080	10
General Guido	9	10	83,0	0,080	10
Labardén	10	10	82,0	0,085	10,3

En todos los casos la concentración de magnesio se ha calculado con el valor $K = 0,041$ de la ley de Beer para el método del amarillo brillante.

Se desprende de las determinaciones realizadas sobre aguas de diversas localidades del país, que aquellas ofrecen resultados concordantes siendo en general las del amarillo brillante menores que las del amarillo de titanio a concentraciones medianas de magnesio, sucediendo lo contrario para concentraciones altas de magnesio donde los valores del método del amarillo brillante son algo mayores. A concentraciones bajas de magnesio ambos métodos dan prácticamente el mismo valor. En todos los casos, salvo excepciones las diferencias entre ambos métodos no sobrepasan el 5 % de error.

Con respecto al método gravimétrico ambos métodos dan en general datos por defecto pero siempre con un error del 5 %, error que es parcialmente atribuible a que el valor obtenido gravimétricamente sea, debido a fenómenos de absorción, siempre por exceso, sobre todo tratándose de pequeñas concentraciones de magnesio.

El método del amarillo brillante puede por lo tanto ser aplicado a la determinación de magnesio directamente en un agua natural sin eliminación previa de iones interferentes como el aluminio y calcio. Como la interferencia de esos iones es relativamente constante a una concentración específica, se puede hacer una compensación llevando la concentración de esos iones hasta ese nivel uniforme, y la curva de calibración puede ser trazada sin dificultad con esos iones en solución.

COMPARACION DE METODOS

Se ha comparado por entender que ello es sumamente interesante, el método ya conocido del amarillo de titanio, original de Ludwig y Johnson con las modificaciones propuestas por Bengolea y Amato con el que ha propuesto M. Taras con las modificaciones que he creído conveniente introducir.

He comprobado que el método del amarillo brillante es más sensible que el propuesto por Ludwig y Johnson modificado. El color de la laca, además de ser más intenso, para igual tenor de magnesio y con menor concentración de reactivo, con la técnica que he seguido, es de un tinte que se diferencia más del color original del colorante, que en el caso del amarillo de titanio. El uso de un coloide protector como el almidón de buena calidad imparte estabilidad y reproducibilidad al sistema inhibiendo la precipitación por días. La omisión del almidón tiene por consecuencia la rápida precipitación del hidróxido de magnesio encima de 0,3 mg de magnesio, en perjuicio de la sensibilidad y reproducibilidad de la reacción, ocurriendo lo mismo con la reacción del amarillo de titanio.

Para demostrar la mayor sensibilidad del método del amarillo brillante con respecto al del amarillo de titanio he creído conveniente comparar la curva de adsorción espectral que figura en el gráfico N° 15 del amarillo brillante, con la que da el amarillo de titanio con el empleo del método de Ludwig y Johnson modificado.

Los valores que corresponden a esas curvas son los siguientes:

Long. de onda milimicrones	Conc. de Mg mg/lt.	Transmisión %	
		Amar. de titanio	Amar. brillante
340	5	-	75,6
360	"	-	75,0
380	"	-	65,2
400	"	-	52,0
420	"	-	41,2
440	"	-	32,0
460	"	80,0	20,0
470	"	75,0	15,3
480	"	63,5	12,8
490	"	53,5	10,7
500	"	44,0	9,8
510	"	38,5	10,2
520	"	36,5	16,3
530	"	34,5	20,4
540	"	35,0	26,0
550	"	40,0	34,6
560	"	52,5	46,5
570	"	67,0	56,4
580	"	81,5	70,0
590	"	92,5	82,0
600	"	100,0	88,9
650	"	-	99,0

Se puede observar que el máximo de absorción del amarillo brillante está corrido ligeramente hacia las longitudes de onda más cortas con relación a la zona de máxima absorción del amarillo de titanio, siendo la del primero mucho mayor que la del segundo. Efectivamente mientras para el amarillo brillante el máximo de absorción alcanza un valor de 9,8% de transmisión para una longitud de onda de -

500 milimicrones, el amarillo de titanio solo llega a un valor de 34,5 % de transmisión para una longitud de onda de 530 milimicrones, y teniendo en cuenta además que la concentración de colorante usada en el presente trabajo es mucho menor que la usada en el método del amarillo de titanio. Así por ejemplo en el método de Ludwig y Johnson modificado se usan 10 ml de una solución al 0,05 % llevando a 100 ml para la lectura final mientras que en el presente método solo se han usado 0,75 ml de una solución al 0,05 % llevando a 50 ml para la lectura final.

Para estas experiencias he utilizado el espectrofotómetro Beckmann, ya mencionado en la parte correspondiente a la elección del filtro, trabajando con una abertura de diafragma de 0,4 mm y haciendo las lecturas por oposición eléctrica en transmisiones.

Puede afirmarse por lo tanto que el método del amarillo brillante original de M. Taras con las modificaciones propuestas en este trabajo es mucho más sensible, a pesar de la menor concentración de colorante usada, que el método del amarillo de titanio de Ludwig y Johnson modificado por Bengolea y Amato.

COMPARACION de INTERFERENCIAS

También he creído interesante efectuar comparaciones sobre el efecto que ciertas interferencias tienen sobre el método que he estudiado con amarillo brillante y la que las mismas tienen sobre el método de Ludwig y Johnson modificado por Bengolea y Amato, colocándome en las condiciones de concentración que éste último emplea.

Sílice: tiene esta sustancia prácticamente la misma influencia en ambos métodos, tanto la soluble como la coloidal. Las tentativas efectuadas para corregir ambas interferencias dieron resultados nulos en ambos métodos teniendo que recurrir al trazado de curvas de corrección.

Hierro: concentraciones de 1 mg/l al estado férrico ya molestan empleando el método del amarillo de titanio, pudiéndose eliminar dicha interferencia por el agregado de hidroxilamina. Con amarillo brillante esa interferencia no se presenta hasta una concentración de 2,5 mg/l, eliminándose cuando sobrepasa esa concentración, reduciendo al estado ferroso en que no interfiere con clorhidrato de hidroxilamina sin que esta última sustancia, cuando es agregada de acuerdo a la técnica indicada en el presente método, afecte las lecturas.

Manganeso: la influencia de este ión a la concentración estudiada de 4 mg/l no interfiere en el método del amarillo brillante, mientras que produce diferencias en las lecturas de transmisión cuando se usa el método del amarillo de titanio.

Al estado de ión mangánico su interferencia sobre el amarillo brillante es notable por su acción oxidante, no habiéndose estudiado su acción sobre el amarillo de titanio, pero es de suponer que su acción sea similar. Su interferencia puede eliminarse agregando hidroxilamina siguiendo la misma técnica indicada para el hierro. De todas maneras esa concentración de manganeso estudiada raramente se presenta en aguas del país menos aún al estado mangánico, por lo

cual en general esta interferencia no ocasionará ningun problema.

Fluoruros: presentan practicamente la misma interferencia en ambos métodos notándose su influencia en la reacción a concentraciones mayores de 5 mg/l por su acción decolorante sobre la laca formada.

Boratos: tienen poder interferente grande en especial al estado de BO_3Na_3 en ambos métodos, siendo algo menor en el método del amarillo brillante cuyo límite de concentración es de 2 mg/l mientras que con el amarillo de titanio es de 1 mg/l. En aguas cuya concentración en boratos sobrepase ese límite habrá que eliminar su influencia con el uso de curvas de corrección.

Aluminio: su interferencia presenta una diferencia notable con respecto a ambos métodos. Mientras que con el amarillo de titanio y en cantidades tan pequeñas como 0,4 mg/l ya produce interferencia aumentando la transmisión debido a la disminución del color, con el método del amarillo brillante en cambio su influencia tiene un efecto completamente contrario, aumentando la coloración de la laca, o sea sensibilizando en forma notable la reacción hasta que su concentración llega a 0,5 mg/l, permaneciendo luego constante en su acción por mayor agregado de aluminio hasta llegar a una concentración de 10 mg/l

Por lo tanto el método del amarillo brillante tiene la ventaja que se trabaja en esa zona constante agregando solución de sulfato de aluminio mientras que con el método del amarillo de titanio -- hay que eliminar previamente ese ión como lo aconsejan tanto Ludwig y Johnson como Bengolea y Anato.

Calcio: en el método del amarillo de titanio hasta una concentración de 140 mg/l no interfiere en la reacción por lo cual el método puede ser aplicado en presencia de cantidades relativamente grandes de calcio.

Con el amarillo brillante el calcio tiene un efecto intensificador en el color de la laca, sensibilizando hasta una concentración

de 75 mg/l permaneciendo luego constante en su acción por agregado - de mayor cantidad de ión calcio, dando curvas parecidas a las que da el aluminio aunque no tan pronunciadas. Se trabaja por lo tanto dentro de esa zona de constancia estudiada (75 - 250 mg/l) agregando solución de sulfato de calcio saturada.

Puede decirse por lo tanto que la ventaja del método del amarillo brillante con respecto a este ión es la mayor sensibilización que este produce sobre la formación de la laca.

CONCLUSIONES:

El método de M. Taras que he estudiado y con las modificaciones propuestas en el presente trabajo, tiene las siguientes ventajas con respecto al método original:

- 1).- Una mayor sensibilidad.
- 2).- Un mayor rango de concentraciones de magnesio a usar.
- 3).- Cumplimiento de la ley de Beer en ese rango de concentraciones.
- 4).- Una curva de calibración standard con mayor pendiente resultando así un error porcentual menor en las determinaciones.
- 5).- Los ensayos de recuperación, según datos obtenidos a partir de soluciones de magnesio de concentración conocida, con un error máximo del 5%, demuestran la aplicabilidad de este método colorimétrico.
- 6).- El número escaso de interferencias, para el caso de análisis de agua y fácil control de las mismas por medios de curvas de corrección dan flexibilidad y seguridad suficiente en los datos obtenidos.
- 7).- Las interferencias del aluminio y calcio están eliminadas.
- 8).- Se obtienen datos más reproducibles que con el método original adoptando la técnica indicada en el presente trabajo.

Los ensayos efectuados para tratar de aplicar el uso de una solución compensadora, propuesta por Drosdorff y Nearpass y aplicada por R. García en su tesis doctoral al método del amarillo de tiazol, no ha dado resultados satisfactorios con el amarillo brillante ya que disminuye notablemente la reproducibilidad del método.

La elección del coloide protector lo debe decidir el analista individualmente de acuerdo a su criterio personal. Tanto el almidón como la colaresina y el dupanol pueden ser usados en el método del amarillo brillante, si bien los dos últimos no han podido ser ensayados en el presente trabajo por las causas ya expuestas anteriormente, aunque sería de interés poder estudiar sus aptitudes como coloides protectores en la reacción amarillo brillante magnesio. El almidón da excelentes resultados siempre que sea de la calidad apropiada y se prepare de acuerdo a una técnica adecuada. De lo contrario la colare-

sina parece ser preferible sobre todo para la determinación de bajas concentraciones de magnesio, por su independencia y estabilidad en forma de solución como lo expresa M. Taras en su trabajo original.

Con respecto al método del amarillo de titanio, cuya comparación con el del amarillo brillante ya se ha estudiado en el capítulo anterior, puede decirse finalmente que se parece a aquel en la determinación fotométrica del magnesio teniendo la ventaja de su mayor sensibilidad como se desprende de la observación de las curvas de absorción espectral efectuadas con ambos métodos.

Las interferencias, excepción hecha del aluminio, tienen en general parecida influencia sobre ambas drogas siendo en la mayoría de los casos algo menores con el método del amarillo brillante. Donde el ión aluminio pueda constituir un problema, el método del amarillo brillante puede ser considerado muy superior debido a su efecto sensibilizador sobre el colorante, en oposición a la acción represiva que el mismo tiene sobre el amarillo de titanio. Una situación tal muchas veces se presenta durante el invierno donde la coagulación con sulfato de aluminio es impedida parcialmente por las bajas temperaturas del agua quedando así una concentración mayor que la común de ese ión en solución.

Las determinaciones de magnesio realizadas sobre aguas de diversas localidades del país ofrecen resultados en general concordantes con ambos métodos, menores que los datos obtenidos gravimétricamente, pero siempre dentro de un error del 5%.

En resumen puede afirmarse que con el método del amarillo brillante original de M. Taras con las modificaciones propuestas en el presente trabajo permite obtener datos analíticos de magnesio sumamente aceptables, con la utilización de técnicas rápidas que solo requieren minuciosidad de ejecución para que los resultados puedan ser reproducibles.

Al ofrecer las cifras que se consignan en las páginas anteriores, no pretendo que ellas no puedan modificarse en experiencias ulteriores, pues como ya lo he expresado ellas varían con la utilización de colorantes de distintas marcas.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ja. B.' with a long horizontal stroke extending to the right.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. Hobert'.

F.C.F.N.A.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Standard Methods of Water Analysis 8a Ed. pág. 79.-
- 2).- Hillebrand, W.F. y Lundell, G.E., Applied Inorganic Analysis pág. 509 - 510.-
- 3).- Suitsu, y Okuma, K., J. Soc. Chem. Ind. Japan, XXIX, 132 -- (1926).-
- 4).- Joe, J.H. y Sarven, L.A. Organics Analytical Reagents, (1941)
- 5).- Nehlig, J.P. y Johnson, K.R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.- XII, 30 (1940).-
- 6).- Feigl, F. Spot Tests, 2a Ed. pág. 142 (1939).-
- 7).- Tamchyna, J., Mikrochemie, IX, 229 (1931).-
- 8).- Kolthoff, I.M., Mikrochemie Emich Festschr., 180 (1930).-
- 9).- Dubsky, I.V. y Novakova, M. Chem. Obser. XV, 136 (1940).-
- 10).- Kulberg, L.M., J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) VIII, 1132 (1938).-
- 11).- Kolthoff, I.M. Biochem. Zeitg. CLXXXV, 344 (1927).-
- 12).- Barnes, H. D., J. S. African Chem. Inst. XI, 67 (1928).-
- 13).- Schmidt, R. y Gad, G. J. Am. Water Work Assoc. 30, 1737 - 8 (1933) Kleine Mitt. Mitglieder Ver. Wasser Boden y Lufthygiene 13, 326 (1937).-
- 14).- Muller, H.H. Neugluck - Gluckauf, 77, 34 - 37 (1941).-
- 15).- Schmidt, R. y Gad, G. J. Am. Water Work Assoc., Kleine Mitt Ver. Waser, Boden u. Lufthygiene, 13, 326 (1937).-
- 16).- Ludwig, E.E. y Johnson, C.R., Eng. Chem. Anal. Ed. XIV, 895 (1942).-
- 17).- Grinsberg, H. Z. Electrochem. LV, 829 (1940).-
- 18).- Mendilharzu, J. R. de, Tesis doctoral (1946) F.C.E.F. y N. (Bs. As.)
- 19).- Bengolea, D.J. y Amato, F., Rev. O.S.N. XI, 71 (1947).-
- 20).- García, R., Tesis doctoral (1949) F.C.E.F. y N. (Bs.As.).-
- 21).- Drosdorff, M. y Hearpass, D. Ch. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. XX, 673 (1948).-
- 22).- Kolthoff, I.M., J. Am. Chem. Soc., 50, 395 (1928).-
- 23).- Thrun, W. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 426 (1932).-
- 24).- Thompson, F., Ind. Chemist 10, 142 (1934).-

- 25).- Thrun , W. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 8 (1930).-
- 26).- Taras, M., Anal. Chem., pág. 1156 Diciembre 1948.-
- 27).- Color Index.-
- 28).- Cox, J. R. y Johnson, C. R., private comunicación, Anal. Chem. pág. 1157 Diciembre 1948.-
- 29).- Saifer, A. y Clark, F. D., Ibid., 17, 757 - 9 (1945).-
- 30).- Beer, Ann. Physik, (2) 86, 78-88 (1852).-
- 31).- Snell, F. D. y Snell, C.T., Colorimetric Methods of Analysis (1936).-
- 32).- Photovolt Corporation, 95 Madison Ave., New York 16 N.Y. - Lumetron Photoelectric Colorimeter, Model 402-E.-
- 33).- Gillam, W. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 499-502 (1941)