

## Tesis de Posgrado

# Determinación de ion cobre en aguas de consumo

Bolognesi, Elgia

1964

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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

**Cita tipo APA:**

Bolognesi, Elgia. (1964). Determinación de ion cobre en aguas de consumo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1218\\_Bolognesi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1218_Bolognesi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bolognesi, Elgia. "Determinación de ion cobre en aguas de consumo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1218\\_Bolognesi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1218_Bolognesi.pdf)

1.218

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

1 -

TITULO

DETERMINACION DE ION COBRE  
EN AGUAS DE CONSUMO

Autora: Elgia Bolognesi

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO  
DE DOCTORA EN QUIMICA (Orientación Analítica)

RESUMEN

AÑO  
1964

## R E S U M E N

El objetivo de las presentes investigaciones ha sido la elección y modificación de los métodos presentados en la bibliografía consultada, para obtener métodos precisos, rápidos y prácticamente específicos para la determinación de ion cobre en aguas naturales y de consumo.

Se estudiaron los siguientes métodos:

a) N,N dioxietil ditiocarbamato de dietanol amina (Cuprethol)

b) 2:2' diquinolyl (Cuproine)

1. La sal de dietanol amina del ácido N,N dioxietil ditiocarbámico reacciona con los iones  $Cu(II)$  para formar un complejo soluble en agua, cuyas soluciones presentan una coloración amarilla oro.
2. El 2:2' diquinolyl reacciona con los iones  $Cu(I)$  para formar un catión complejo insoluble en agua y soluble en solventes orgánicos cuyas soluciones presentan una coloración que va del rosa pálido al púrpura intenso en concentraciones de Cu desde 0,01 - 0,40 mg/l
3. El instrumental usado para la realización de los ensayos fué: un espectrofotómetro Beckman -Mod. DU; un espectrofotómetro Coleman -Mod. universal y un potenciómetro "Methrom E 350"
4. Con el método: sal de dietanol amina del ácido N,N dioxietil ditiocarbámico las soluciones coloreadas dan conformidad a la ley de Beer en un rango de concentraciones de 0,05-1,20mg/l (lectura hecha en un espectrofotómetro Coleman -Modelo 14, espesor de celdas 4 cm y 100% de transmitancia blanco de reactivo.

5. La sensibilidad del método resultó ser de 1:40.000
6. Se estudió la acción de los diferentes iones concentrados comúnmente en el agua para verificar su acción en la reacción. Se encontró como sustancia interferente el vanadio y se confirmó la interferencia del Niquel.

Se estableció que el Fe(III) no interfiere en concentraciones hasta 5,0 mg/l (valor muy superior a los encontrados en aguas naturales y de consumo) fijando las condiciones operatorias: pH de la solución entre 5,0 y 6,0 y tiempo de lectura a la hora del desarrollo de color.

Se consiguió anular la interferencia del Ni(II) sin modificar las operaciones operatorias del método; complejándolo con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

7. El método resulta ser prácticamente específico, pues de los iones interferentes, el hierro es el que se encuentra más comúnmente en agua.

8. El método 2:2' diquinolyl tiene muy alta sensibilidad:

1:1.000.000 - Es específico para determinación de ion cobre en aguas naturales y de consumo.

9. Permite la determinación de cobre por colorimetría visual, pues las soluciones coloreadas obtenidas en la gama del rojo, van del rosa pálido al púrpura intenso según la concentración de Cu (0,025 - 0,35 mg/l Cu).

Ambos métodos, el fotométrico y el visual tienen sus ventajas en análisis de agua. Las lecturas hechas con instrumentos fotométricos tienen mayor exactitud y no dependen de factores personales.

Las lecturas realizadas en tubos Nessler (para colorimetría visual) no están sujetas a desperfectos mecánicos y eléctricos y en general para análisis de rutina son satisfactorias.

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

TITULO

DETERMINACION DE ION COBRE  
EN AGUAS DE CONSUMO

Padrino de tesis: Dr. José Bach

Autora: Elgia Bolognesi

*Tesis* 1218

Tesis Presentada Para Optar al Título  
De Doctora en Química (Orientación Analítica)

AÑO

1964

# FECHA.

Agradezco al Dr. José Bach la deferente atención que me ha prestado durante el desarrollo del presente trabajo, al Dr. Reinaldo Vanossi sus valiosas sugerencias y a la Dra. María Sofía Ibertis Acuña de Simonin su efectiva colaboración.

Así mismo deseo expresar mi agradecimiento a las autoridades de la Dirección de Química y Tecnología de Obras Sanitarias de la Nación por haberme facilitado todo el material requerido en la experimentación llevada a cabo.

# FOYBAA

## I N D I C E

<b>I - INTRODUCCION</b>	<b>Pag.</b>
<b>A - Cobre</b>	
1. Importancia higiénica	2
2. Rol biológico	3
3. Como algicida	
4. Dosis máximas en aguas de consumo	4
5. Presencia en agua natural	4
<b>B - Teoría de los métodos de determinación de cobre en aguas de consumo</b>	
1. De dietilditiocarbamato de sodio	6
2. De la dietanol amina del ácido N.N. dioxietil-ditiocarbámico	8
3. De 2:2' diquinolyl	10
<b>C - Instrumental usado</b>	12
<b>D - Reactivos empleados</b>	18

## II-ENSAYOS REALIZADOS

<b>A - Método de la dietanol amina del ácido N.N. dioxietil-ditiocarbámico.</b>	
1. Cálculo de la longitud de onda de máxima absorban- cia	22
2. Efecto del pH sobre la reacción	23
3. Curva de calibración	30
4. Ensayos de reproductibilidad	32
5. Cálculo de la desviación media	33
6. Observación de la influencia de la celulosa del pa- pel de filtro sobre los iones cobres.	35

# FOYBA

<b>7. Estudio de interferencias</b>	<b>Pag.</b>
a) Cationes	36
b) Aniones	44
<b>8. Procedimiento de extracción con alcohol iso- amílico .</b>	<b>50</b>
a) Elección del valor de longitud de onda de máxima absorbanza.	51
b) Trazado de la curva de calibración	52
<b>B - Método 2:2'diquinolyl</b>	
1. Elección de la longitud de onda de máxima absor- banza	55
2. Factores que influyen en la absorción de la ra- diación	
a) Influencia del pH	58
b) Tiempo de agitación	59
3. Verificación del cumplimiento de la ley de Beer	60
4. Estudio de interferencias	
a) Cationes	62
b) Aniones	65
5. Técnica para determinación de cobre por colorime- tría visual	67
<b>C - Recuperación de cobre en agua</b>	
1. Superficiales	70
2. Perforaciones	72
3. Consumo	73
4. Calderas	74
<b>III- CONCLUSIONES</b>	<b>76-80</b>



IMPORTANCIA HIGIENICA DEL COBRE EN AGUAS

Siendo el cobre un elemento que cumple un rol importante en el citoplasma celular, pero al mismo tiempo provocando perturbaciones en grandes concentraciones, se presentará el estudio de la relación del cobre con la salud, en la siguiente forma:

- 1) Toxicidad del cobre
- 2) Rol biológico
- 3) El cobre como algicida

1) Acción tóxica:

Algunos de los conceptos que figuran a continuación han sido sacados sobre un tema presentado sobre Cuprismo en el Seminario de la Cátedra de Medicina legal (año 1963) por el Dr. J.J.Dumas.

Se denomina "Cuprismo" a la enfermedad producida por la acción tóxica del cobre sobre el organismo por medio de sus sales o polvo.

En 1875 Galippe<sup>2</sup> hizo experiencias sobre sí mismo y sobre perros para demostrar, que si bien el cobre podía producir accidentes ligeros, no era susceptible de ocasionar la muerte, conclusiones a que llegó realizando experiencias con perros a los cuales hizo ingerir durante más de 100 días sulfato de cobre sin que los animales presentasen fenómenos serios. Llegó a dar dosis de 5 gr. por día y observó trastornos, vómitos; pero los animales no murieron. Sin embargo, Drouard, administrando sucesivas dosis de 0,50 gr. de acetato básico de cobre, en perros, comprobó que podía ocasionar la muerte de estos animales si no lo eliminaban por boca. Smith y Orfila habían notado resultados comparables a los de Drouard. Actualmente la opinión de los diversos autores no concuer-

da sobre la toxicidad del cobre.

En lo que concierne al sulfato de cobre la dosis mortal por vía bucal sería para Nicholtz (1934) del orden de 30 a 40 gr.

Otros autores como Kohn-Abrest establecen que cantidades de varios centigramos, no ofrecen peligro para el hombre, pero en cambio, alrededor de 1 gr. de sulfato de cobre puede producir accidentes graves tales como: cefaleas - vértigo - debilidad muscular - bradicardia y a veces hasta muerte precedida por convulsiones.

Otros autores tales como Fuhner considera que la dosis mortal sería alrededor de 10 gr.

Las mismas divergencias de opiniones existe entre los autores con respecto a la dosis letal en el hombre.

Si bien las sales de cobre son venenos musculares, capaces de matar a un ser humano no debe olvidarse que el cobre es considerado como un constituyente normal de los organismos animales y vegetales.]

## 2) Rol biológico:

El cobre, como otros metales juega un importante papel como catalizador en los procesos de oxidación biológica.

Es la coenzima de algunas oxidasaas tales como ácido ascórbico-oxidasa y catechol-oxidasa.

Es útil para el crecimiento regular de las plantas e indispensable para la síntesis de la clorofila.

Variaciones de la cupremia en el hombre:

La tasa normal de cobre sérico oscila entre 100 y 1.0% (Heilmeyer)

Fijación:

En estado normal el tenor de cobre en el adulto es de 100 a 150 mgr.

El cobre absorbido es pronto uniformemente repartido en el organismo y ligado a las proteínas. Es transportado por la sangre y distribuido

principalmente en los huesos, músculos e hígado.<sup>4</sup>

El cobre tiene importancia en la regeneración hemoglobínica y se lo reconoce como un constituyente esencial del tejido de la célula.

### 3) El cobre como algicida:

El control de microorganismos de lagos, lagunas y depósitos es un problema importante y a veces bastante molesto que se presenta en las aguas superficiales que sirven para suministro de agua.<sup>6</sup>

Entre las molestias causadas por dichos microorganismos puede citarse: una floración repentina de un género o de unos pocos géneros; olores o sabores desagradables; muerte de peces y disminución de la capacidad filtrante del filtro en plantas de depuración.

El uso del sulfato de cobre para la eliminación de algas y otros microorganismos fué sugerido en 1904 por Moore y Kelleman.<sup>5</sup>

Desde entonces este reactivo químico ha sido ampliamente difundido, conjuntamente con el uso de cloro que es más bien supletorio que competitivo.

El mecanismo y cinética de destrucción de organismos planctónicos por cobre es análogo a los mecanismos de desinfección.

Se considera que las sustancias que actúan como desinfectantes reaccionan con ciertas enzimas que son esenciales en los procesos metabólicos de las células vivientes y que la muerte resulta, de la inactivación de estas enzimas, las cuales estando situadas dentro del plasma celular, la desinfección teóricamente debe proceder en dos etapas.

1) Penetración del desinfectante a través de la pared celular.

2) Reacción de las enzimas de las células con el reactivo químico.

Para el sulfato de cobre la relación de la concentración normalmente empleada, a la velocidad de muerte es de días.

La destrucción de grandes cantidades de organismos por sulfato de cobre, puede ir acompañado por una intensificación de olores y por un

resurgimiento de bacterias saprófitas, las cuales se alimentan de las células muertas de los organismos planetónicos.

Los iones  $Cu^{II}$  son fuertemente algicidas pero débilmente bactericidas.

Valor algicida del sulfato de cobre:

El valor algicida del sulfato de cobre está alrededor de 1,3 mg/l pudiendo llegar a 10 mg/l si hay presencia de materia orgánica.

Dosis máximas de cobre en agua de consumo:

Ciertas organizaciones; American Water Work Association- U.S.A. Public Health Service, han adoptado como límite máximo de cobre en agua de consumo 3.0 mg/l.

Presencia de cobre en aguas naturales:

El cobre es un elemento cuyas sales se encuentran en muy pequeñas concentraciones en el agua natural. Las causas que puedan motivar su presencia en cantidades apreciables se debe a dos causas:

1) Al agregado de sulfato de cobre como algicida.

2) El que pasa desde las cañerías al agua que circula por ellas.

Aunque las cañerías no son generalmente de cobre y bronce existen algunas construcciones de tal material.

Siendo necesario que la dosis de cobre no sobrepase los valores máximos fijados (Obras Sanitarias de la Nación fija como límite máximo 0.2 mg/l); es conveniente disponer en los laboratorios de control de aguas, métodos rápidos-precisos y específicos o por lo menos selectivos para la determinación de dicho metal.

A continuación se presenta el estudio de la determinación de cobre por métodos fotométricos.

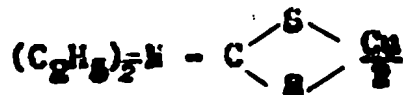
**Método del dietilditio-carbamato de sodio:**

Este método conocido como el método del carbamato es el actualmente adoptado por la "Dirección de Química y Tecnología" de Obras Sanitarias de la Nación para determinar cobre en aguas naturales.

Revisión del estudio del método:

**El dietilditio-carbamato de sodio**

reacciona con sales cúpricas dando un precipitado o coloración pardo amarillenta. Al compuesto formado en esta reacción se le asigna la siguiente fórmula:



En soluciones muy diluidas se forma una suspensión coloidal, usando como protectores coloidales para prevenir la coagulación, goma tragacanto - gelatina, - goma arábiga<sub>10</sub> y tylosa.

Estas dificultades pueden ser eliminadas aplicando las propiedades del dietilditio-carbamato de cobre, que aunque insoluble en agua es soluble en algunos líquidos orgánicos; tales como alcohol amílico- bromo benceno - y tetracloruro de carbono.

Por lo tanto el compuesto de cobre coloreado puede ser extraído con un solvente el cual es inmisible en agua. Además usando el método de extracción aumenta la sensibilidad de la reacción y las interferencias con ciertos iones coloreados puede ser eliminado.<sub>11</sub>

Callan y Henderson estudiaron la determinación colorimétrica de cobre con el dietilditio-carbamato de sodio<sup>11</sup>, estableciendo que dicho reactivo forma precipitados con: Al- Sb- B- Bi- Cd- Ca- Cr- Co- Fe- Pb- Mg- Mn- Hg- Ni- Ag- Ti- U- Zn.

Consecuentemente se amplió la aplicación del uso del reactivo para la determinación de algunos de estos metales. No siendo todos los precipitados coloreados los métodos desarrollados no serán en estos casos colorimétricos.

Aunque el dietilditio-carbonato de cobalto es coloreado, Scacciati, lo extrajo con cloroformo y realizó la determinación del metal gravimétricamente.

En los trabajos de Chernikhev y Dobkina sobre el estudio cualitativo de la reacción del dietilditio-carbonato de sodio con varios metales, refirma lo citado por Callan y Henderson e incluye Mo-Se-V-In-Ga-Tl-Re- y W.

H.J. Loeste - Mason H. Earing y Stephen E. Wiberley, estudiaron cualitativamente y cuantitativamente la acción del dietilditio-carbonato de sodio, sobre diferentes sales metálicas a diferentes pH, y el complejo formado fué extraído cloroformo-tetracloruro de carbono y acetato de amilo.

Los pH de las soluciones buffers fueron: 3,7 - 7,2 y 9,5.

Los iones  $As^{3+}$   $As^{5+}$   $Ce^{3+}$   $Pt^{4+}$  y  $Mn^{4+}$  no dan precipitado ni desarrolla color, ni tampoco el  $Cr^{3+}$ , en cualquiera de los tres solventes a los tres pH indicados.

Los iones indicados a continuación dan el mismo color en los tres solventes orgánicos usados con excepción del uranio y molibdeno que son insolubles en tetracloruro de carbono.

Ion	Color	Ion	Color
$Bi^{3+}$	amarillo	$Mo^{6+}$	rojo
$Ce^{2+}$	verde	$Ni^{2+}$	amarillo verdoso
$Cu^{2+}$	parde	$Sa^{2+}$	anaranjado
$Cr^{6+}$	verde	$Sa^{4+}$	anaranjado
$Fe^{2+}$	parde	$Sa^{6+}$	parde rojizo
$Fe^{3+}$	parde	U	

Los datos presentados muestran que estos elementos pueden ser determinados colorimétricamente usando el reactivo orgánico, dietilditio-carbonato de sodio. Por lo tanto pueden presentarse serias interferencias.

### Eliminación de interferencias:

Callan y Henderson estudiaron que el color marrón que da el hierro con el reactivo orgánico (diétilditiocarbamato de sodio) puede ser evitado precipitando el hierro como hidróxido férrico antes de determinar cobre: no quedando cobre en el precipitado formado.

Haddock y Evers, sugieren determinar cobre en presencia de grandes cantidades de hierro sin necesidad de eliminar previamente dicho metal agregando ácido cítrico y amonio a la solución conteniendo el hierro como  $(Fe^{III})$  y cobre como  $(Cu^{II})$ . Al agregar el reactivo (una solución de diétilditiocarbamato de sodio) forma con el cobre un quelato extraíble con tetracloruro de carbono, no reaccionando el hierro en estas condiciones.

De la exposición hecha al método del diétilditiocarbamato se comprueba que además de ser poco específico tiene el inconveniente de que la solubilidad en agua del reactivo es demasiado pequeña, originando una turbiedad que es aumentada por la presencia de sales extrañas.

Para evitar estos inconvenientes se estudiaron otros métodos que satisfagan las siguientes condiciones:

- 1) Ser suficientemente específico o por lo menos selectivo.
- 2) El complejo formado debe ser soluble en agua permitiendo realizar las determinaciones colorimétricas con la solución acuosa, sin necesidad de hacer extracciones con solventes orgánicos inmiscibles con el agua.
- 3) El reactivo debe ser fácilmente accesible
- 4) El color obtenido ser estable en un período de tiempo suficientemente amplio.

De las consideraciones precedentes surgió el estudio de la reacción del cobre con los siguientes reactivos para su determinación en aguas naturales y de consumo.

- 1) Con la dietanol amina del ácido N.N. dióxetil ditiocarbónico
- 2) Con 2:2' diquinelyl (cupreine)

Determinación absorciónométrica de cobre con la dietanol amina del ácido N.N. dióxetil ditiocarbónico

Estudio teórico:

El ion  $\text{Cu}^{II}$  origina con las amidas substituidas del ácido ditiocarbónico sales intensamente coloreadas que dan soluciones pardo amarillas.

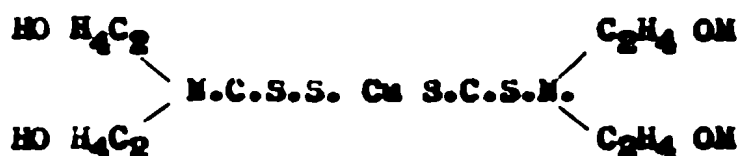
Cuando se introducen en la molécula del ácido ditiocarbónico, grupos dióxetilos, en substitución de los grupos dietilos, los 4 grupos OH, introducidos en la molécula confiere al complejo formado con la sal cúprica una mayor solubilidad en agua.

Las sales de cobre de las amidas disubstituidas del ácido ditiocarbónico, poseen la capacidad de aumentar la intensidad de la coloración con el aumento del peso molecular de los substituyentes.

Aislación de la sal cúprica del ácido N.N. (2 hidroxietil ditiocarbónico):

Geiger y Miller<sub>12</sub> aislaron la sal cúprica del ácido N.N.(2 hidroxietil ditiocarbónico) de la siguiente manera: a 10 cm<sup>3</sup> de una solución normal de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  diluídas en 25 cm<sup>3</sup> de agua bidestilada se agrega una solución que contenga 6,0 g. de la sal; dietanamínica del ácido N.N. (2 hidroxietil ditiocarbónico); se origina un precipitado que se filtra, se seca y se recristaliza en alcohol etílico. Se obtienen prismas negros solubles en alcohol etílico, metílico, acetato y dioxano.

Insolubles en éter, benceno y tetracloreuro de carbono.



La formación de la sal cúprica es instantánea y cuantitativa para un intervalo de pH entre 1,4 y 9,0.



En solución ácida se origina con el tiempo un clorhidrato de dietanol amina y disulfuro de carbono.

Si se agrega a las soluciones decoloradas reactivo fresco se restituye la coloración con la intensidad original.

Las sales cuprosas dan con la sal de dietanol amina del ácido N.N (2 hidroxietil ditiocarbámico) una coloración amarilla

La sal cuprosa formada tiende a precipitar y es difícilmente soluble en los solventes comunes.

El ion  $Cu^I$  no existe en solución como no sea estabilizado con algún complejo porque fácilmente se oxida a cúprico o se dismuta en  $Cu^{II}$  y  $Cu^0$

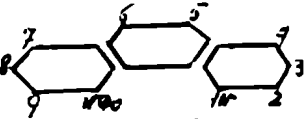
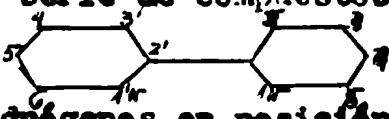
## Determinación absorciométrica de cobre con 2:2' diquinolyl

### Estudio teórico:

Una serie de reactivos que llevan el grupo específico de cobre se presentan a continuación.

Tartarini notó que los compuestos que llevan el grupo funcional  $=N-C-C-N=$  forman con los cationes  $Cu^I$ , cationes complejos fuertemente coloreados.

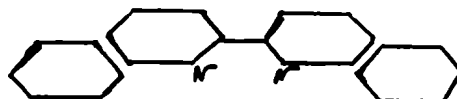
La reacción es específica con iones  $Cu^I$  y  $Fe^{II}$ .

Se comprobó que la serie de compuestos 1:10 fenantrolina  y 2:2' dipiridina  no forman complejos con cationes  $Fe^{II}$  si los hidrógenos en posición 2:9 de 1:10 fenantrolina y 6:6' de 2:2' dipiridina son reemplazados por grupos alquiles tales como el metilo, reaccionando en cambio con los iones  $Cu^I$  quedando definido el grupo funcional específico para cobre.



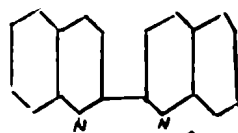
El grupo terminal  $=C - CH_3$  puede ser reemplazado por el carbono de enlace de dos anillos bencénicos.

Breckenridge - Lewis y Quick<sub>19</sub> muestran un grupo funcional específico de cobre dado en la 2:2' diquinolina.



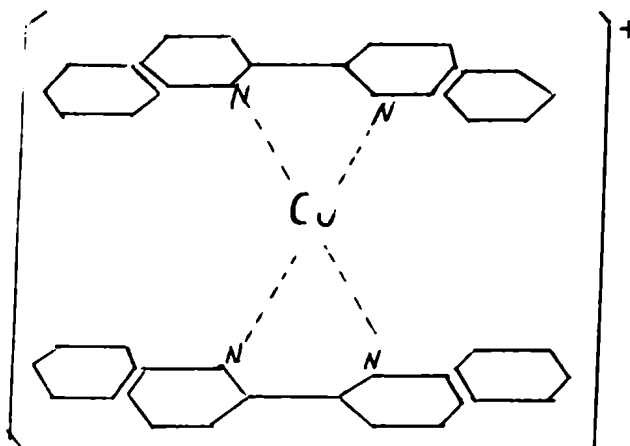
Lenguet- Higgins y Coulson han mostrado que existe una relación entre la densidad electrónica calculada y la reactividad química de estos sistemas; observando una correlación entre las reacciones aniónicas y cationicas y la distribución de electrones en la molécula de 1:10 fenantrolina, calculada por el método de orbitales moleculares. De la fórmula estructural las posiciones más activas son 2:9 y 4:7. Existen otros compuestos derivados de la 1:10 fenantrolina: el 2:9 dimetil 4:7 difenil 1:10 fenantrolina, llamado bathocupreine, que forma con los iones  $Cu^I$  un quelato de color anaranjado; y el 2:9 dimetil 1:10 fenantrolina llamado neocupreine que reacciona dando un color anaranjado fuerte.

El 2:2' diquinolyl



reacciona con los iones  $Cu^{+2}$  para dar iones complejos de color púrpura.

Este hizo determinaciones de absorción de  $Cu$ /diquinolyl, en las siguientes proporciones moleculares; 2:1 - 1:1 - 1:2 - 1:3 - 1:4, observando que la intensidad de la coloración no aumentó más allá de la proporción 1:2. Considerando que en solución la fórmula es:



Aunque algunos de los reactivos mencionados son más sensibles que el 2:2' diquinolyl teniendo este, un coeficiente de extinción molecular de 6.430 contra 7.950 del 2:9 dimetil 1:10 fenantrolina y 8.800 del tetrametil 2:4 - 7:9 - 1:10 fenantrolina; se eligió el 2:2' diquinolyl por el estudio de la determinación colorimétrica de cobre por los siguientes motivos:

- 1) por tener también muy alta sensibilidad.
- 2) porque se prepara más fácilmente por dehidrogenación catalítica de la quinoline.
- 3) por formar cationes complejos coloreados en la gama del rojo púrpura que van desde el rosa pálido al púrpura según la concentración de cobre (0,010-0,40)mg/l

Instrumental usado:

Para las lecturas fotométricas se usaron:

Un espectrofotómetro Beckman  
modelo DU, con fuente de poder.

Un espectrofotómetro Coleman Universal modelo 14

Para control de pH potenciómetro Metrohm E350.

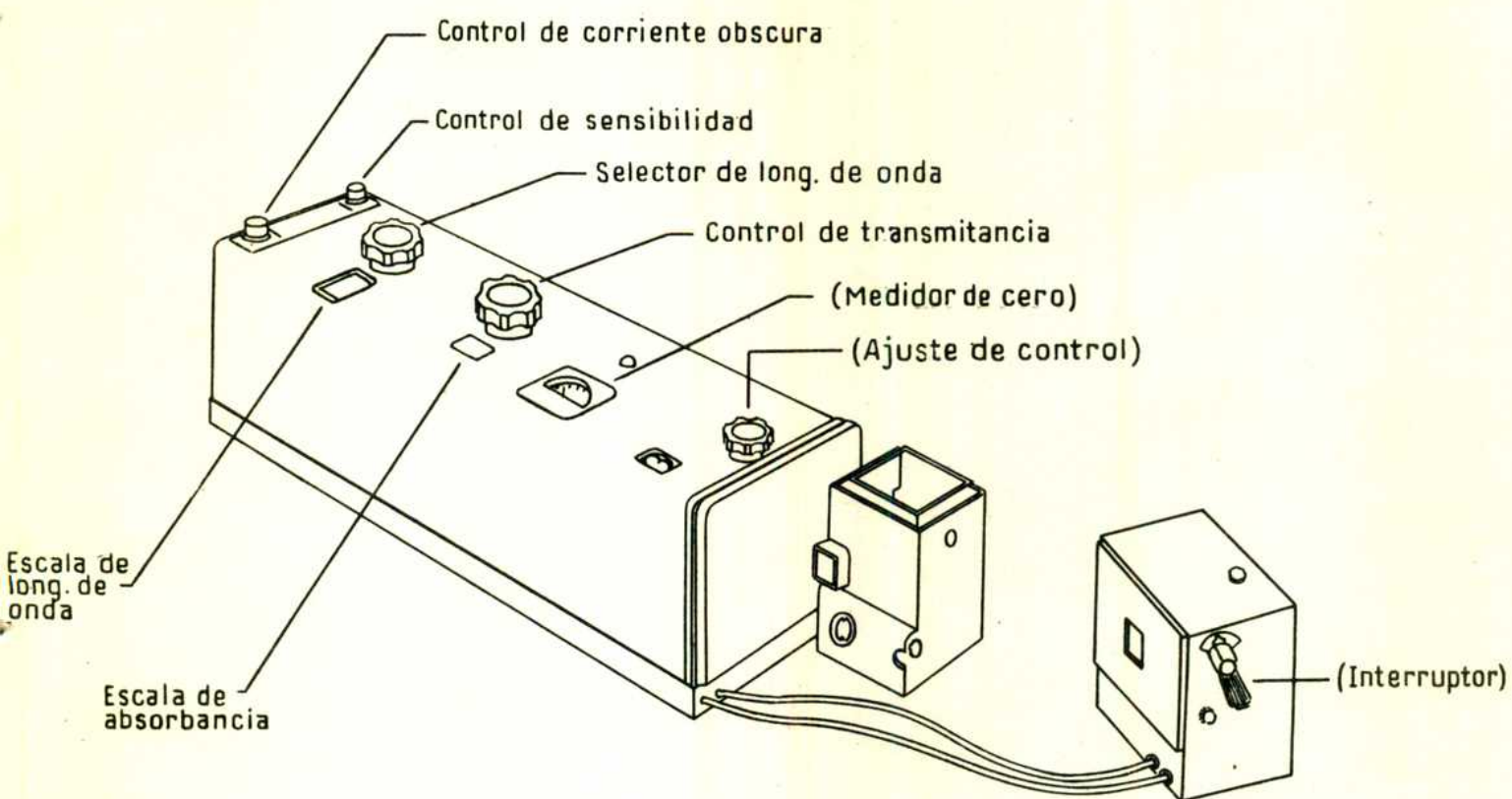


FIG. I

ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN MODELO D.U.

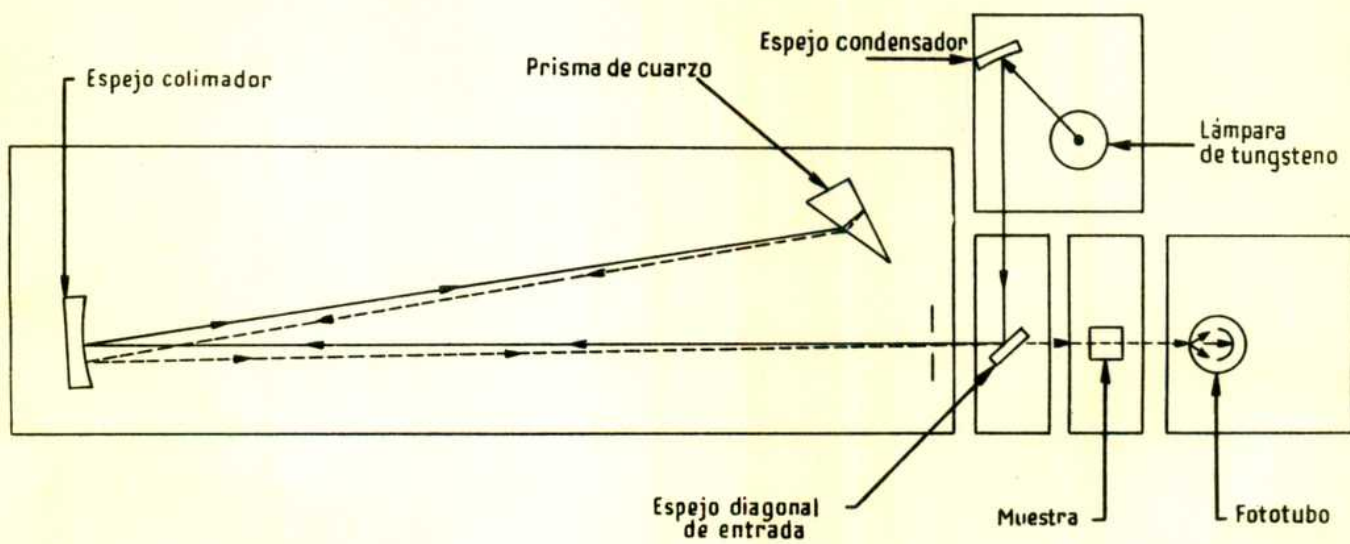


FIG. II

DIAGRAMA DEL SISTEMA ÓPTICO

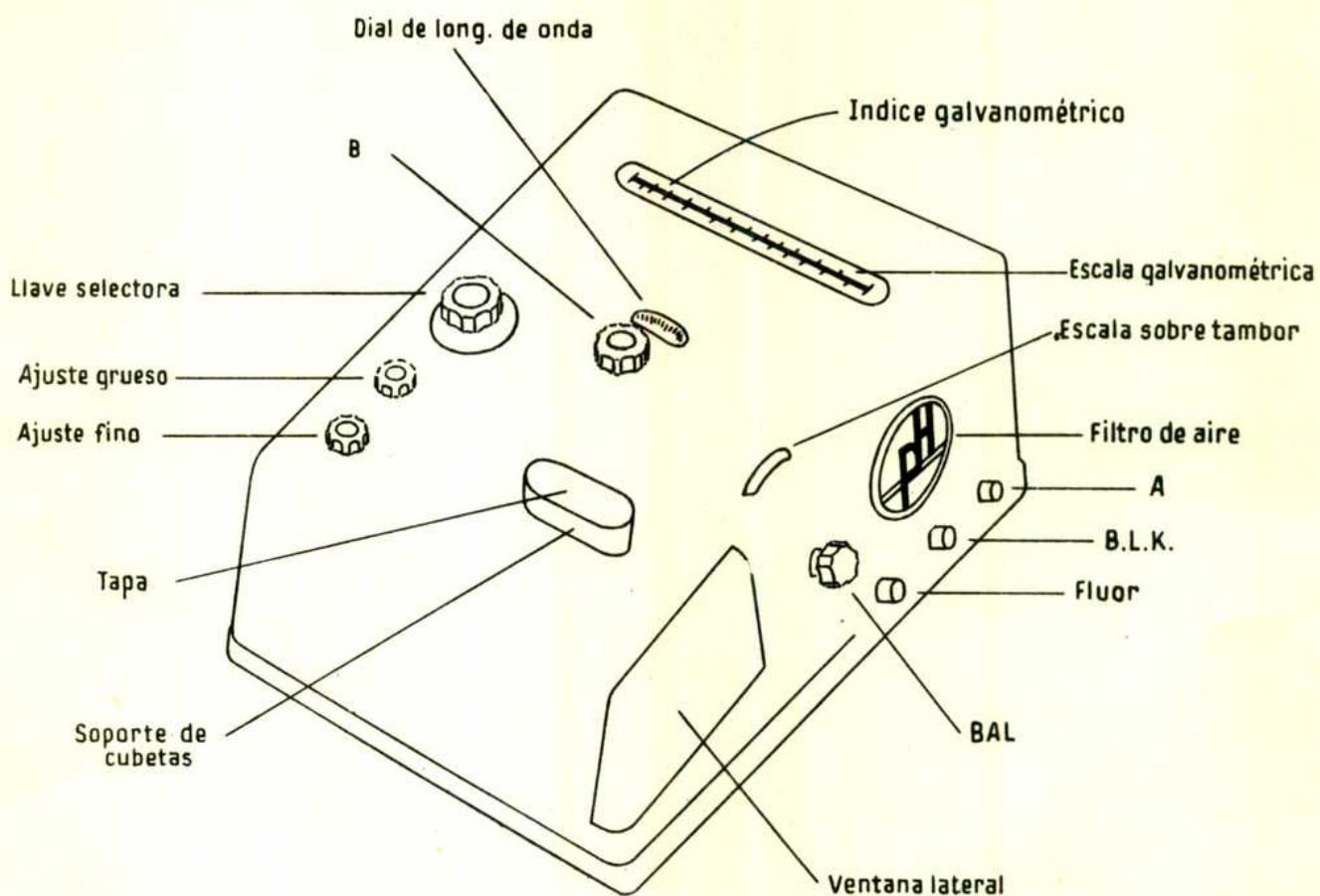


FIG. II

ESPECTROFOTÓMETRO COLEMAN MODELO 14 UNIVERSAL

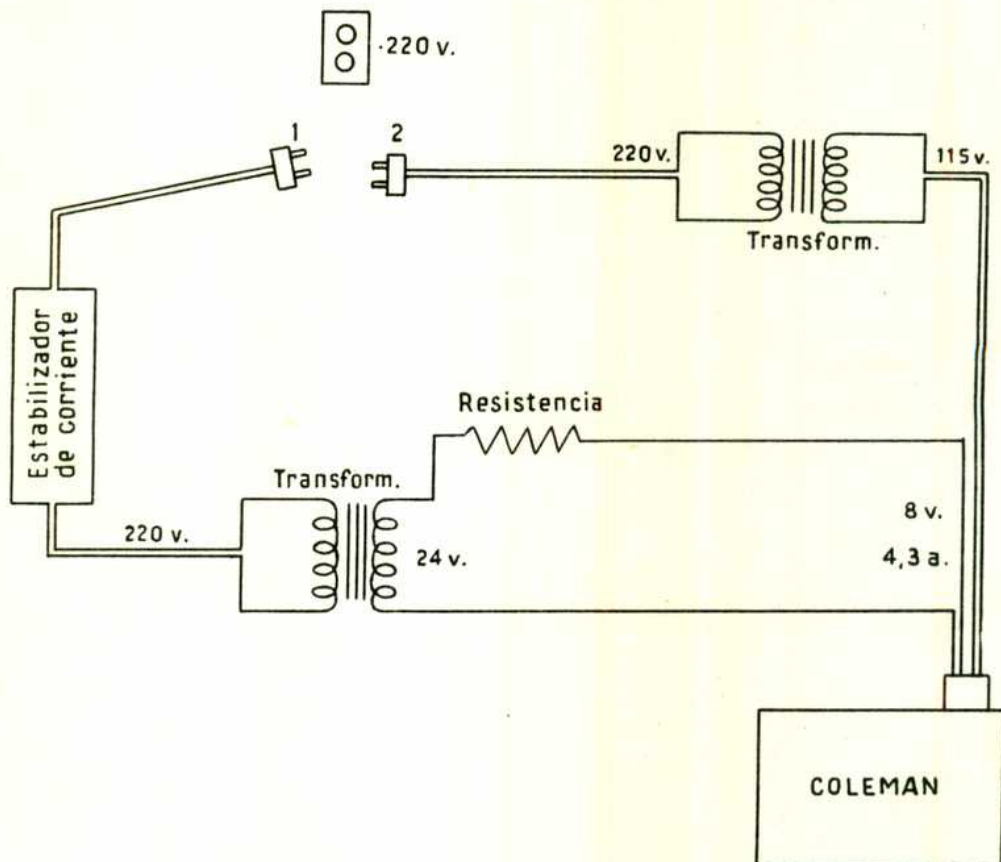


FIG. I

INSTALACIÓN DEL FOTOCOLORÍMETRO



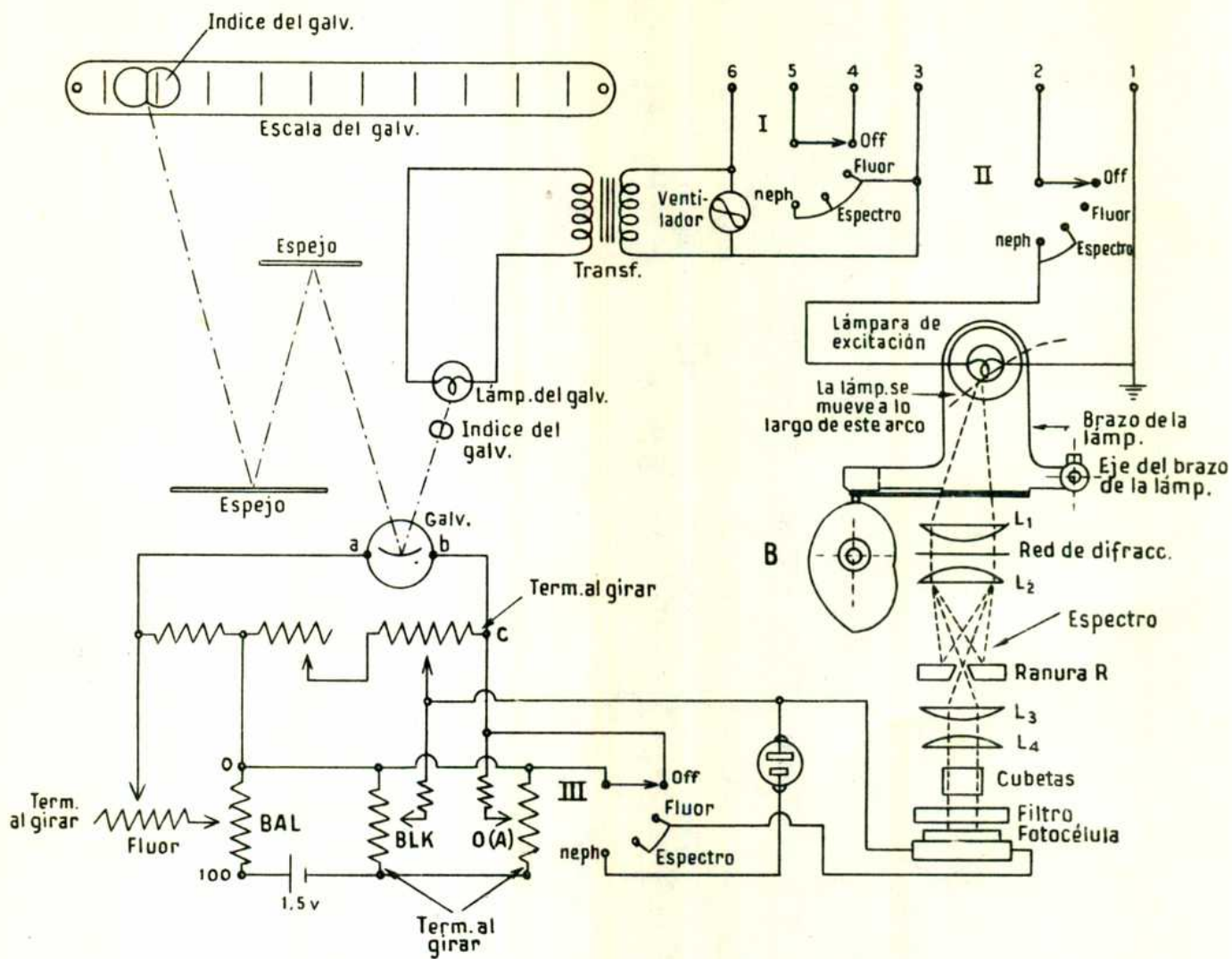


FIG. III

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LOS SISTEMAS ÓPTICOS Y ELÉCTRICOS

**Reactivos usados:**

1-1. Agua libre de cobre: se usó agua desionizada y luego destilada.

1-2. Solución patrón de cobre : pesar 0,293 g. de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y disolver en agua libre de cobre. llevar a 500 ml en matras aforado con dicha agua. En esta solución 1 ml  $\equiv$  0,1 mg Cu

1-3. Solución diluida de cobre: 5,0 ml de la solución patrón se diluye a 100 ml ( 1 ml  $\equiv$  0,005mg Cu )

1-4. Acido clorhídrico 1,2 N.

1-5. Solución de pirofosfato de sodio al 3%

1-6. Solución de E.D.T.A. al 10% ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  )

1-7. Solución de acetato de sodio al 20%

1-8. Alcohol metílico redestilado

1-9. Solución A del reactivo orgánico (di-etanol amina en alcohol metílico) disolver 3,6 ml de di-etanol amina ( $D=1,096$  ) en 100 ml de alcohol metílico redestilado.

Este reactivo se mantiene indefinidamente

1-10. Solución B del reactivo orgánico. Disolver 1,0 ml de  $\text{S}_2\text{O}$  en 100 ml de alcohol metílico redestilado.

Este reactivo se mantiene indefinidamente

1-11. Reactivo mezcla. Se mezclan partes iguales del reactivo A y B antes de usarlo

1-12. Solución de  $\text{Fe}^{++}$  (1 ml  $\equiv$  10mg  $\text{Fe}^{++}$ )

1-13. Solución de  $\text{Mn}^{++}$  (1 ml  $\equiv$  0,1 mg  $\text{Mn}^{++}$ )

1-14. Solución de  $\text{Pb}^{++}$  (1 ml  $\equiv$  1 mg  $\text{Pb}^{++}$ )

1-15. Solución de  $\text{Ni}^{++}$  (1 ml  $\equiv$  0,1 mg  $\text{Ni}^{++}$ )

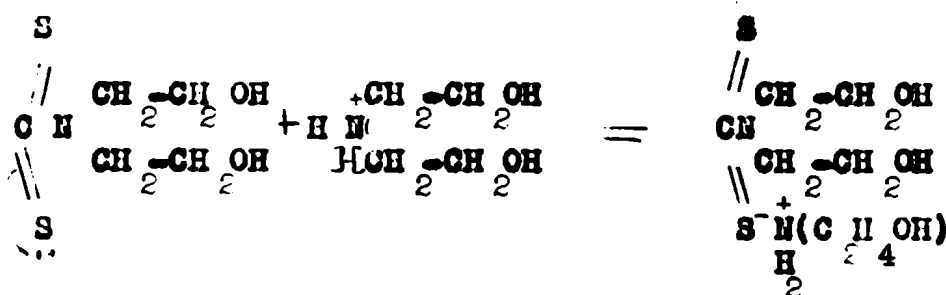
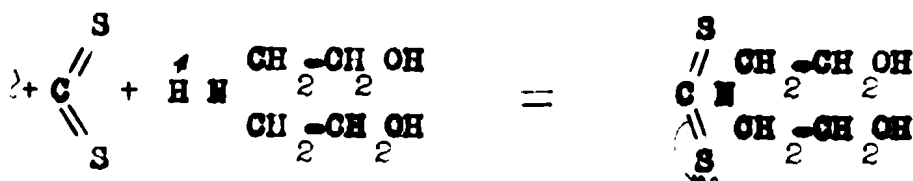
1-16. Solución de  $\text{Ca}^{++}$  ( 1 ml  $\equiv$  5 mg  $\text{Ca}^{++}$  )

- 1-17 Solución de  $Mg^{++}$  (1ml  $\equiv$  5mg  $Mg^{++}$ )
- 1-18 Solución de  $Na^+$  (1ml  $\equiv$  10mg  $Na^+$ )
- 1-19 Solución de  $K^+$  (1ml  $\equiv$  10mg  $K^+$ )
- 1-20 Solución de  $NH_4^+$  (1ml  $\equiv$  10mg  $NH_4^+$ )
- 1-21 Solución de  $Ba^{++}$  (1ml  $\equiv$  10mg  $Ba^{++}$ )
- 1-22 Solución de  $PO_4^{=}$  (1ml  $\equiv$  10mg  $PO_4^{=}$ )
- 1-23 Solución de  $CO_3^{=}$  (1ml  $\equiv$  10mg  $CO_3^{=}$ )
- 1-24 Solución de  $NO_3^-$  (1ml  $\equiv$  10mg  $NO_3^-$ )
- 1-25 Solución de  $SO_4^{=}$  (1ml  $\equiv$  10mg  $SO_4^{=}$ )
- 1-26 Solución de  $Cl^-$  (1ml  $\equiv$  10mg  $Cl^-$ )
- 1-27 Solución de  $F^-$  (1ml  $\equiv$  1mg  $F^-$ )
- 1-28 Agua de cloro
- 2-1 Alcohol isoamílico
- 2-2 Solución al 0.02% de 2:2 diquinolyl en alcohol isoamílico
- 2-3 Solución de clorhidrato de hidroxil amina al 10%
- 2-4 Solución de ácido tartárico al 10%
-

**ENSAYOS REALIZADOS PARA EL ESTUDIO DEL METODO  
SAL DE DISTANOL AMINA  
DEL ACIDO N.N DIOXIETIL DITIOCARBAMICO (CUPRETHOL)**

### Composición y estabilidad del reactivo.

El disulfuro de carbono reacciona con la dietanol amina para dar el bis(2- hidroxi-etil)ditiocarbamato de dietanol amina.



Las cantidades de dietanol amina y disulfuro de carbono usadas en la preparación del reactivo, son tales que la amina se encuentra presente en un 15% en exceso.

El reactivo es limitadamente estable, por ello, se recomienda prepararlo en el momento de ser usado, mezclando volúmenes iguales de las soluciones componentes, que son perfectamente estables.

### Desarrollo de color

El reactivo preparado a partir de disulfuro de carbono y dietanol amina, reacciona con los iones  $\text{Cu}^{II}$  para formar una sal cuyas soluciones presentan una coloración amarillo oro. El estudio de la reacción se hizo en base a métodos fotométricos, por tal motivo se comenzó por elegir la longitud de onda de máxima absorbancia.

### Elección del valor de la longitud de onda de máxima absorbancia

Para tal efecto se prepararon soluciones patrones de acuerdo a la tecnica siguiente; en matraces aforados de 50 ml. se colocaron 5 ml. de una solución de sulfato de cobre de concentración tal que 1 ml=0.005 mgCu.<sup>2+</sup>

Se enrasaron a 50 ml. con agua libre de cobre. Se vertió la solución en un erlermeyer de 250 ml de capacidad. Se llevó a pH entre 5.0 y 6.0 con HCl 1,2N y una solución de acetato de sodio al 20%; se agitó y luego se agregó 1 ml de reactivo de desarrollo de color; bis(2-hidroxietyl) ditiocarbamato de dietanolamina. Se enrasó a 100 ml con agua, en matraz aforado. Las lecturas fueron hechas en un espectrofotómetro Beckman- modelo DU; con celdas de 5 cm de espesor, contra blanco de reactivo como 100% de transmitancia. Las lecturas obtenidas se indican en tabla n°1.

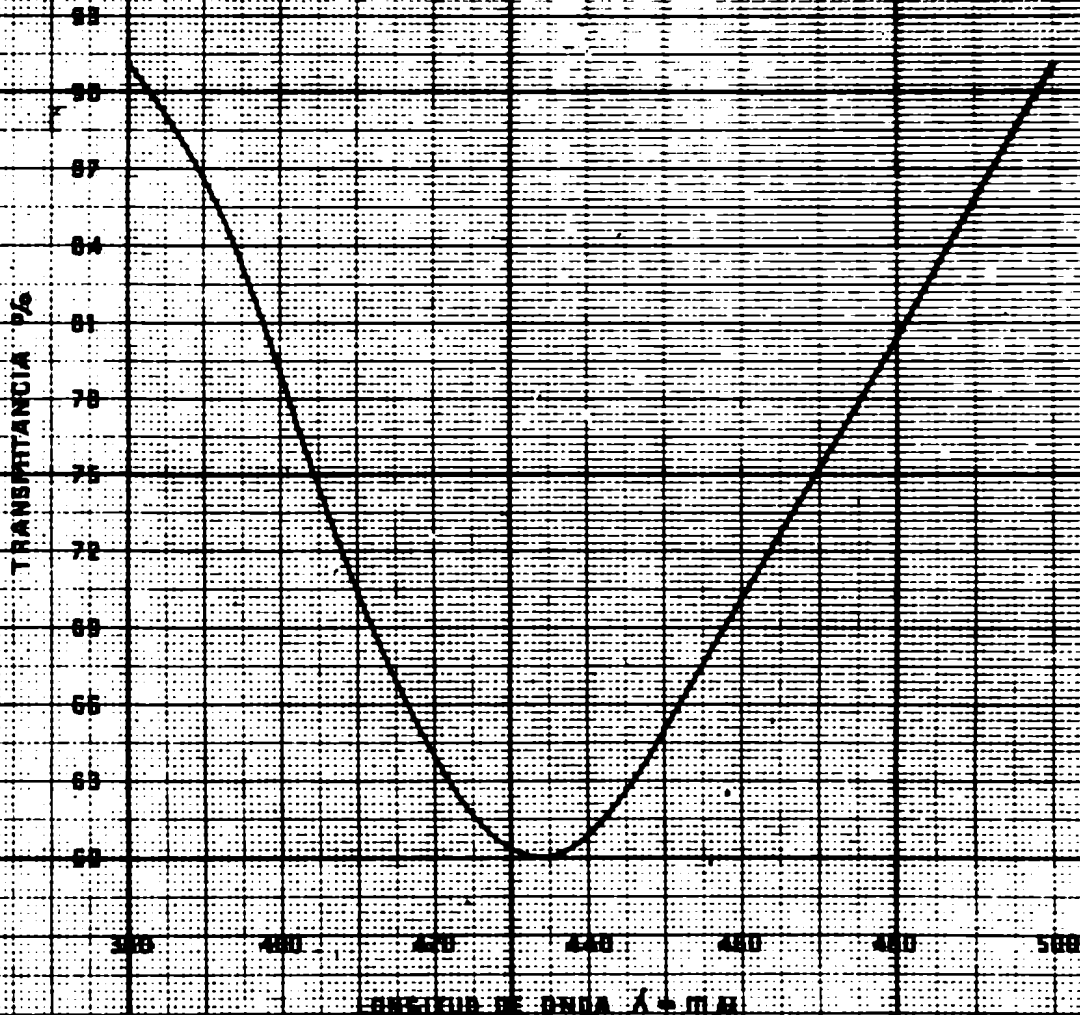
Tabla n°1

long. onda	T%	long. onda	T%
380	91.5-91.3	430	60.5-60.5
390	87.0-87.0	<u>435</u>	<u>60.0-59.8</u>
395	83.5-83.5	440	61.0-61.0
400	79.0-79.3	445	62.5-62.7
405	75.0-75.0	450	65.0-65.0
410	70.5-75.8	460	70.0-70.0
415	67.0-67.0	470	74.8-75.0
420	64.0-63.8	500	91.5-91.5

De las lecturas obtenidas se deduce que el valor de la longitud de onda a la cual corresponde la máxima absorbancia o mínima transmitancia se obtiene para  $\lambda = 435 \text{ m}\mu$

Los datos de la tabla n°1 son representados graficamente ( % de transmitancia en función de la longitud de onda.)

# ESPECTROGRAMA DE ABSORCIÓN



ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN

Efecto del tiempo sobre la estabilidad del complejo formado a diferentes pH:

Para tal efecto se hicieron determinaciones modificando la concentración ácida de la solución.

El pH de la solución fue ajustado con una solución de acetato de sodio y controlado con un potenciómetro "Metrohm E 350".

Se prepararon soluciones tipos con diferentes concentraciones de ion  $\text{Cu}^{II}$  a pH: 1,5 - 3,0 - 5,0 - 6,0 - y 7,0 de acuerdo a la siguiente técnica: a 50 ml perfectamente enrasado de una solución de ion  $\text{Cu}^{II}$  conteniendo 0,20 y 0,40 mg/l de  $\text{Cu}^{II}$  respectivamente se agregaron diferentes cantidades de ácido clorhídrico 1,2N y 6N y suficiente cantidad de una solución de acetato de sodio al 20% para llevar el pH de las soluciones a: 1,5 - 3,0 - 5,0 - 6,0 - y 7,0 respectivamente.

Después de 5 minutos para permitir el equilibrio de la reacción se agregó 1 ml del reactivo: sal de dietanol amina del ácido N,N dioxietil ditiocarbámico.

Se enrasó a 100 ml en matras aforado con agua libre de cobre y finalmente se efectuaron las lecturas en un espectrofotómetro Beckman "modelo DU-celdas de vidrio de 5 cm de espesor- longitud de onda 100% de transmitancia blanco de reactivos.

Las lecturas obtenidas se indican en las tablas siguientes.



Tabla nº 2

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0,20	1,5	5	83,0-83,0
		10	83,5-83,2
		20	84,2-84,2
		30	85,5-85,5
		60	89,0-89,3
		90	89,5-89,0
		120	92,0-92,0

Tabla nº 3

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0,40	1,5	5	65,0-65,0
		10	65,0-65,5
		20	66,8-67,0
		30	68,2-68,2
		60	70,3-70,5
		90	72,4-72,4
		120	76,0-76,2

Tabla nº 4

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0,20	3,0	5	80,0-80,2
		10	80,5-80,2
		20	81,2-81,5
		30	82,6-82,6
		60	84,0-84,0
		90	84,5-84,8
		120	84,5-84,5

Tabla nº 5

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0,40	3,0	5	65,0-65,0
		10	65,0-65,0
		20	66,2-66,5
		30	67,5-67,3
		60	69,0-69,0
		90	72,0-72,0
		120	72,0-72,0

Tabla nº 6

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
		5	78,0-78,0
		10	78,0-78,0
0,20	5,0	20	78,2-78,2
		30	78,0-78,5
		60	78,2-78,5
		90	78,2-78,5
		120	78,0-78,0

Tabla nº 7

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
		5	63,0-63,0
		10	63,0-63,0
0,40	5,0	20	63,1-63,0
		30	63,1-63,5
		60	63,0-63,2
		90	63,0-63,0
		120	63,0-63,0

Tabla nº 8

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
		5	78,0-78,0
		10	78,0-78,0
0,20	6,0	20	77,8-78,2
		30	78,2-78,0
		60	78,0-78,0
		90	78,0-78,0
		120	77,8-78,0

Tabla nº 9

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
		5	63,0-63,0
		10	62,8-63,0
0,40	6,0	20	62,8-63,0
		30	63,0-63,0
		60	63,0-63,0
		90	63,0-63,2
		120	63,1-63,0

Tabla n° 10

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0.20	7.0	5	78.0-78.0
		10	78.1-78.0
		20	78.0-78.0
		30	69.8-78.0
		60	69.8-78.0
		90	78.0-78.2
		120	78.0-78.1

Tabla n° 11

Cu mg/l	pH	tiempo min.	T%
0.40	7.0	5	63.2-63.0
		10	63.4-63.5
		20	63.0-63.0
		30	63.0-63.0
		60	63.0-63.0
		90	63.1-63.0
		120	63.0-63.0

De los valores obtenidos se deduce que a pH 1,5 el color tiende a disminuir gradualmente con el tiempo lo mismo que a pH 3.0

A pH 5.0, 6.0 y 7.0 los valores se mantienen prácticamente constantes durante el lapso de 120 minutos.

Cumplimiento de la ley de Beer' del complejo formado en soluciones sucesivas a diferentes pH:

Se prepararon de acuerdo a la técnica ya descrita soluciones tipo ion Cu  $\text{II}$  con las siguientes concentraciones: 0,025-0,05-0,10-0,15-0,20-0,30-0,40-0,50-0,60-0,70-0,80-0,90-1,00-1,20- y 1,40 mg/l.

Los datos obtenidos se registran en las siguientes tablas:

Tabla n° 10'

Cu mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu mg/l	T% leídas	T% prom.
0.025	98.0-98.2	98,1	0.60	52.0-52.0	52.0
0,05	95.5-95.0	95.2	0.70	47.2-47.5	47.3
0.10	91.5-92.0	91.7	0.80	42,5-42,0	42,0
0.15	84,0-85,1	84,5	0.90	38.5-38.5	38.5
0.20	82.0-82.0	82.0	1.00	33.8-33.3	33.4
0.30	72.5-73.0	72.7	1.10	31.5-32.0	31.7
0.40	66.2-66.0	66.1	1.20	27,8-27.0	27.9
0.50	58.0-58.0	58.0	1.40	23.5-23.5	23.5

Leída a los 10 min. pH de la solución 1,5

Tabla n° 11'

Cu mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu mg/l	T% leídas	T% prom.
0.025	97.0-97.0	97.0	0.60	52.0-52.0	52.0
0.05	93.0-93.5	93.2	0.70	47.5-47.8	47.6
0.10	86.5-87.0	86.7	0.80	41.5-41.5	41.5
0.15	84.5-84.0	84.2	0.90	37.5-37.2	37.3
0.20	81.0-81.0	81.0	1.00	33.0-32.5	32.7
0.30	72.0-72.0	72.0	1.10	29.8-30.0	29.9
0.40	65.0-65.2	65.1	1.20	26.5-26.5	26.5
0.50	57.0-57.0	57.0	1.40	23.8-23.8	23.8

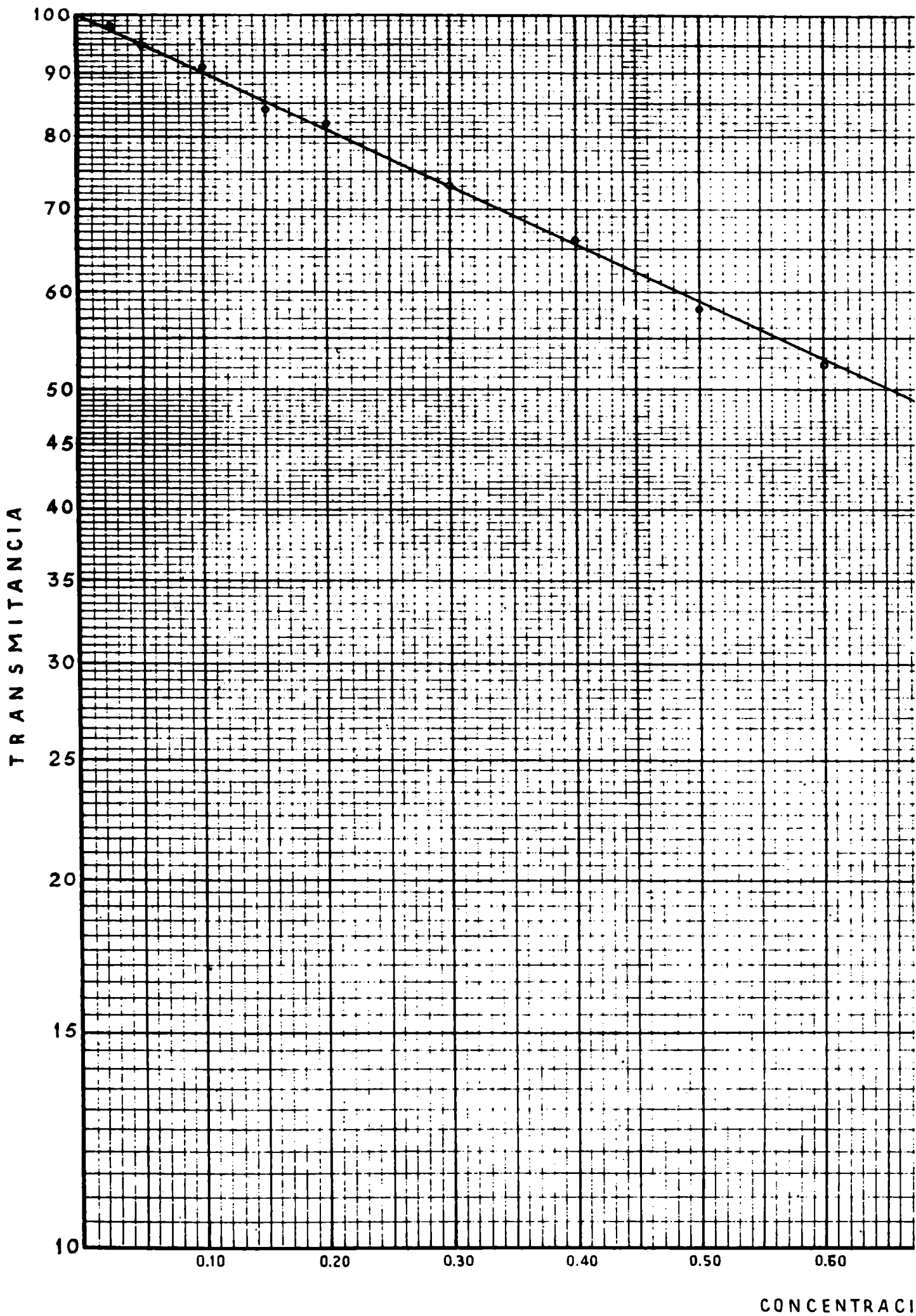
Leída a los 10 min. pH de la solución 3,0

Tabla nº 12

Cu mg/l	T <sub>p</sub> leídas	T <sub>%</sub> prom.	Cu mg/l	T <sub>%</sub> leídas	T <sub>%</sub> prom.
0,025	98,0-98,2	98,1	0,60	51,0-51,0	51,0
0,05	95,0-95,0	95,0	0,70	46,2-46,0	46,1
0,10	91,0-91,5	91,2	0,80	41,0-41,0	41,0
0,15	86,0-86,0	86,0	0,90	37,0-37,0	37,0
0,20	80,2-80,0	80,1	1,00	32,5-32,5	32,5
0,30	72,0-72,0	72,0	1,10	29,0-29,0	29,0
0,40	63,0-63,0	63,0	1,20	26,5-26,0	26,2
0,50	58,0-58,0	58,0	1,40	20,0-21,0	20,5

Lecturas leídas a los 40 min. pH de la solución 5,5

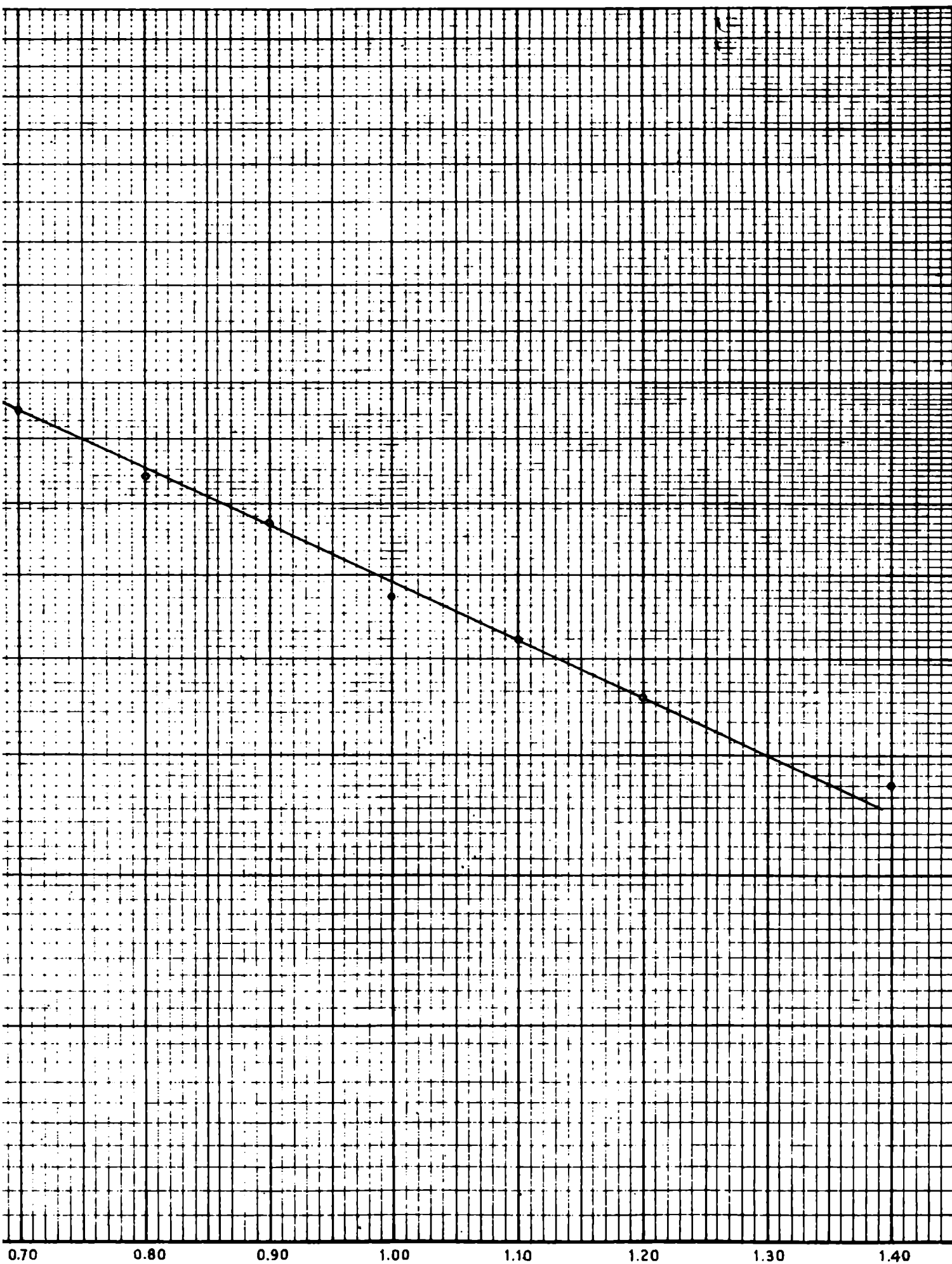
Con los valores de las tablas 10', 11' y 12 se construyeron gráficos en papel semilogarítmico, registrando los porcentos de transmitancia en la escala logarítmica y la concentración en la escala lineal.



ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN MODELO DU

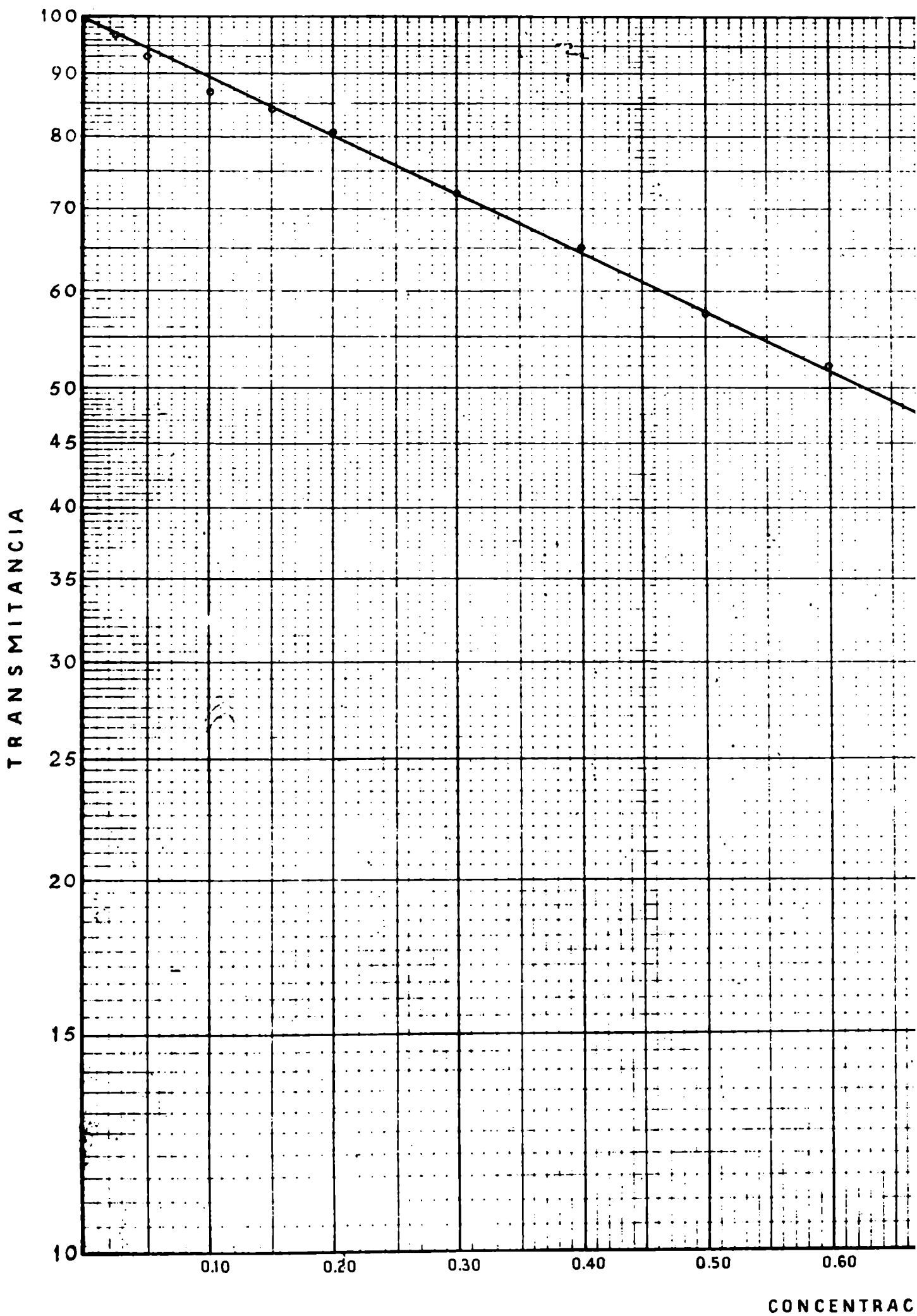
Longitud de onda  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$  Celda e = 5cm 100% T = blanco de reactiv

# G. DE TRANSMITANCIA - CONCENTRACIÓN



N  $\text{Cu}^{++}$  mg/l

pH = 1.5

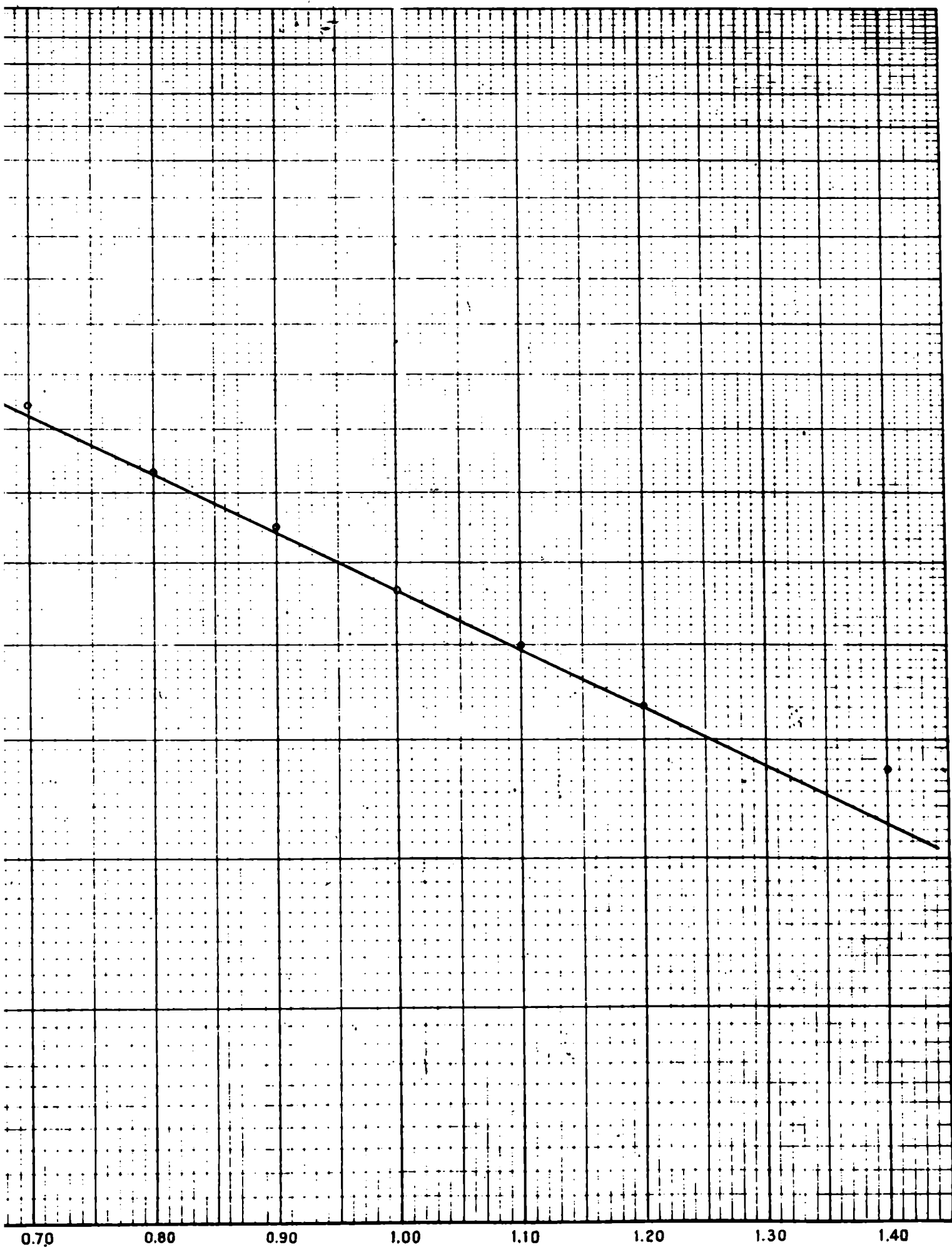


ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN MODELO DU

Longitud de onda  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$  Celda  $e = 5 \text{ cm}$  100% T = blanco de reactivo

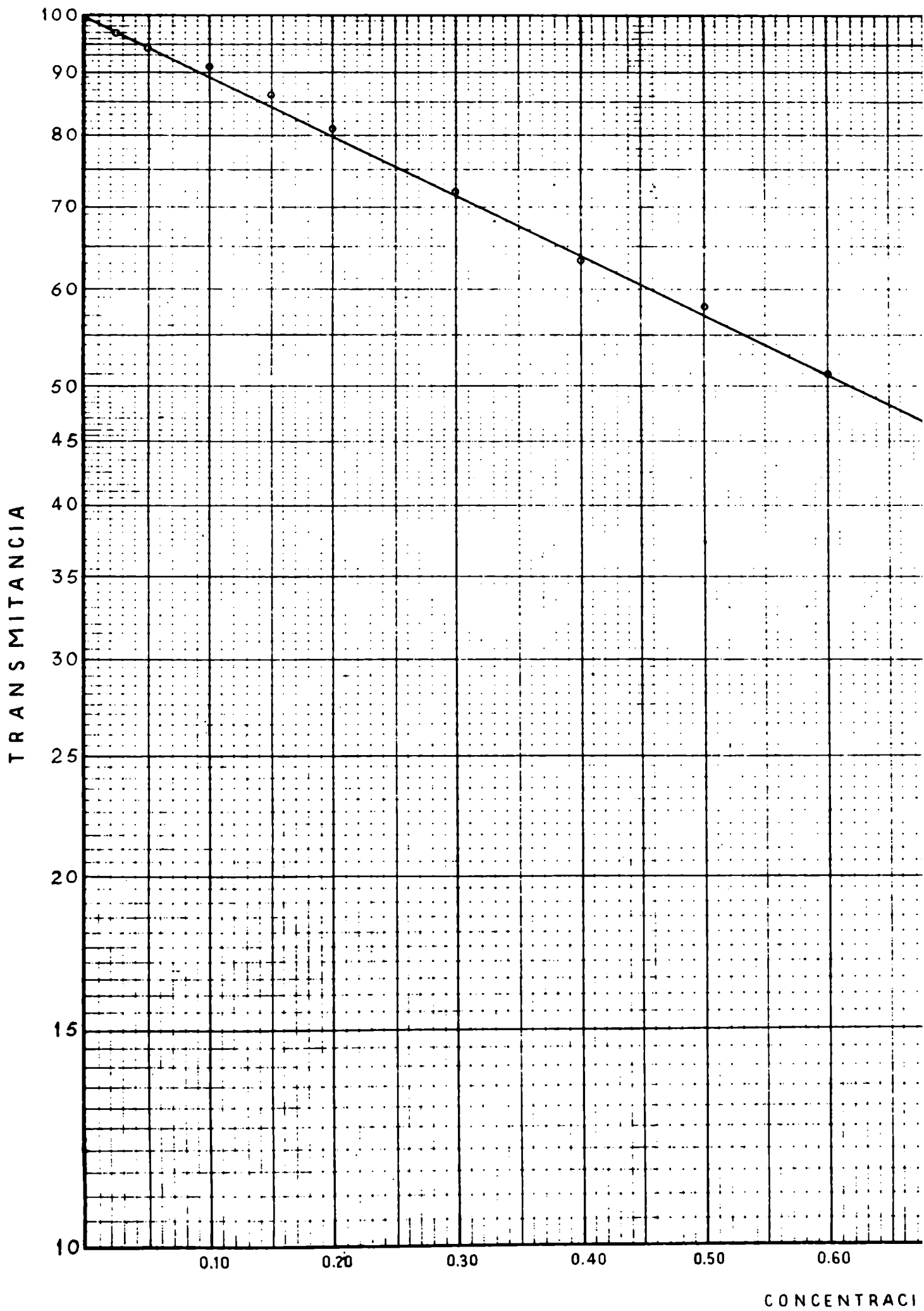


# LOG. DE TRANSMITANCIA - CONCENTRACION



0N  $\text{Cu}^{++}$  mg / l

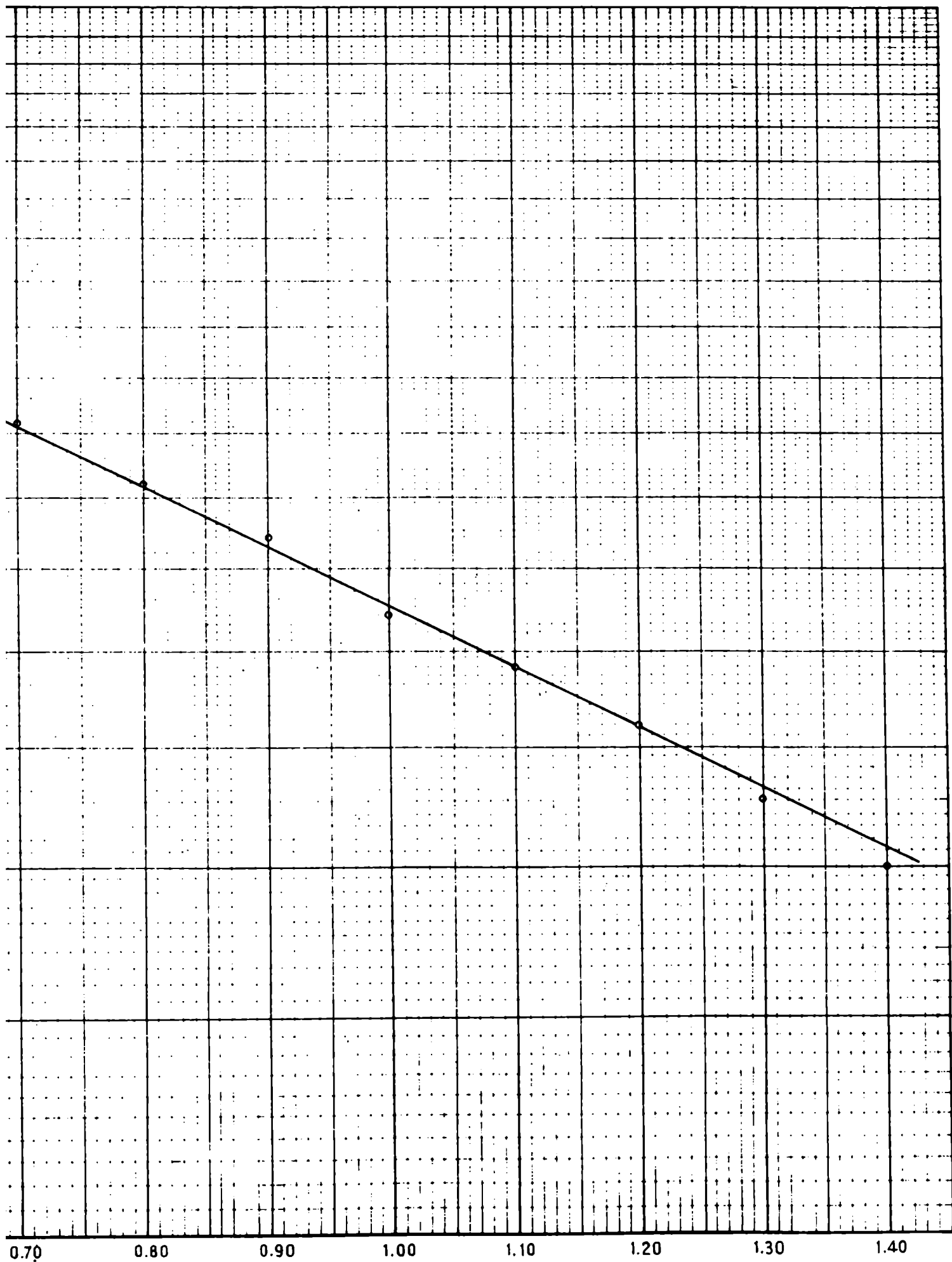
0S pH = 3.0



ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN MODELO DU

Longitud de onda  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$  Celda  $e = 5 \text{ cm}$  100% T = blanco de reactivo

# G. DE TRANSMITANCIA - CONCENTRACIÓN



N Cu<sup>++</sup> mg / l

pH = 5.5

De los gráficos obtenidos se deduce el cumplimiento de la ley de Beer a diferentes pH en un rango de concentraciones de 0,05-1,20 mg/l. Para las sucesivas determinaciones se eligió el rango de pH entre 5.0 y 6.0 por permitir con respecto a los pH bajos mayor tiempo de lecturas y a los pH más altos impedir posibles precipitaciones de iones interferentes.

El trabajo se continuó posteriormente con un espectrofotómetro Coleman Modelo 14 por desperfectos en el espectrofotómetro Beckman.

Se buscó nuevamente el valor de longitud de onda de máxima absorbancia o mínima transmitancia correspondiendo para el valor de como muestra la tabla adjunta.

Tabla n° 13

long. onda	T%	long. onda	T%
400	91,0-91,5	435	83,5-83,0
410	89,0-89,0	<u>440</u>	<u>83,0-82,5</u>
415	87,5-87,5	445	83,3-83,5
420	87,0-87,0	450	84,0-84,0
425	85,0-85,0	455	85,0-85,0
430	83,5-83,8	460	86,5-86,5

Conc.  $\text{Cu}^{++}$  0,30 mg/l celdas de vidrio de 4 cm de espesor  
100% de transmitancia blanco de reactivos.

**Trazado de la curva de calibración:**

Para tal propósito se prepararon varias soluciones tipos con concentraciones conocidas de ion  $\text{Cu}^{II}$ .

Las soluciones tipo se prepararon vertiendo en matraces aferados de 50 ml las cantidades de solución diluida de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 ml = 0,005 mg/l) como se indica a continuación:

Tabla n° 14

Muestra n°	ml de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 ml 0,005 mg	Cu mg/l
1	0,25	0,025
2	0,50	0,05
3	1,00	0,10
4	1,50	0,15
5	2,00	0,20
6	3,00	0,30
7	4,00	0,40
8	5,00	0,50
9	6,00	0,60
10	7,00	0,70
11	8,00	0,80
12	9,00	0,90
13	10,00	1,00
14	12,00	1,20
15	14,00	1,40

Se enrasa a 50 ml con agua libre de cobre. Se vierte en matraces de 300 ml y se agrega 2,5 ml de HCl 1,2N, mezclando después de cada adición.

Se ajustó el pH entre 5,0 y 6,0 porqué de las experiencias realizadas, se dedujo que en ese rango de pH el complejo coloreado coloreado, mantiene durante un lapso de por lo menos 120 min. constante el valor de la radiación de luz absorbida.

Para llegar a ese valor de pH se agregaron 10 ml. de solución de acetato de sodio al 20%

Después de 5 min. para permitir el equilibrio de la reacción, se agregó 1 ml. del reactivo que formará el complejo coloreado.

Se agitó y se transfirieron las soluciones a matraces aferados de 100ml de capacidad. Se enrasaron al aforo con agua libre de cobre.

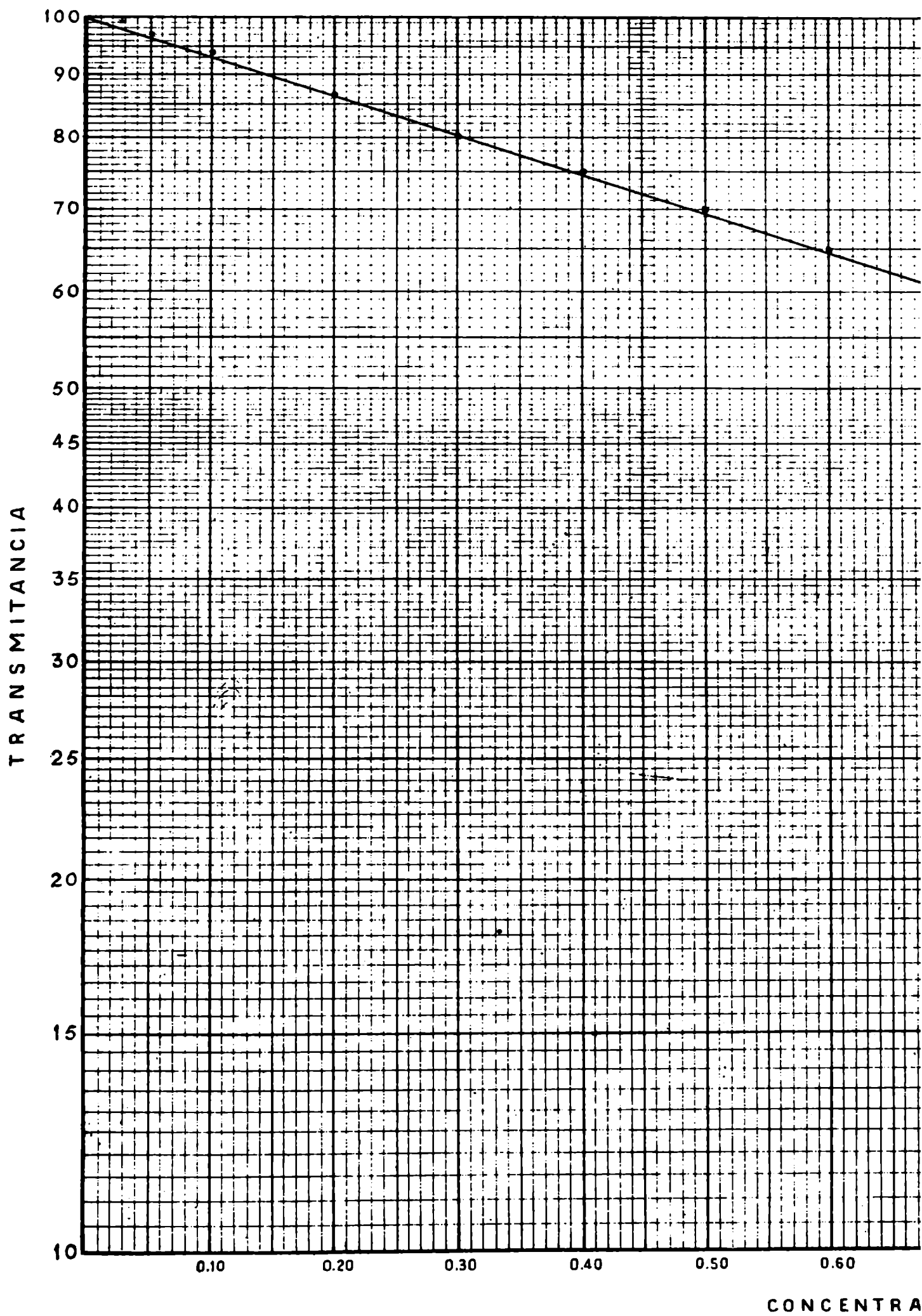
Las transmittancias de las respectivas soluciones se leyeron en el espectrofotómetro. Las lecturas fotométricas fueron corregidas de posibles vestigios de Cu en los reactivos, haciendo la corrección del blanco para cada determinación.

Los datos obtenidos se registran en la tabla n°15

Tabla n°15

Cu ng/l	T% leídas	Cu ng/l	T% leídas	Cu ng/l	T% leídas
0,025	100.0-99.5	0.30	80.5-80.0	0.80	55.0-55.0
0.05	98.0-98.5	0.40	75.0-75.0	0.90	52.0-52.0
0.10	94.0-94.0	0.50	70.0-70.0	1.00	48.0-47,5
0.15	90.0-91.0	0.60	65.0-65.0	1.30	42.5-42.0
0.20	86.0-86.2	0.70	60.0-60.0	1.40	37.0-37.0

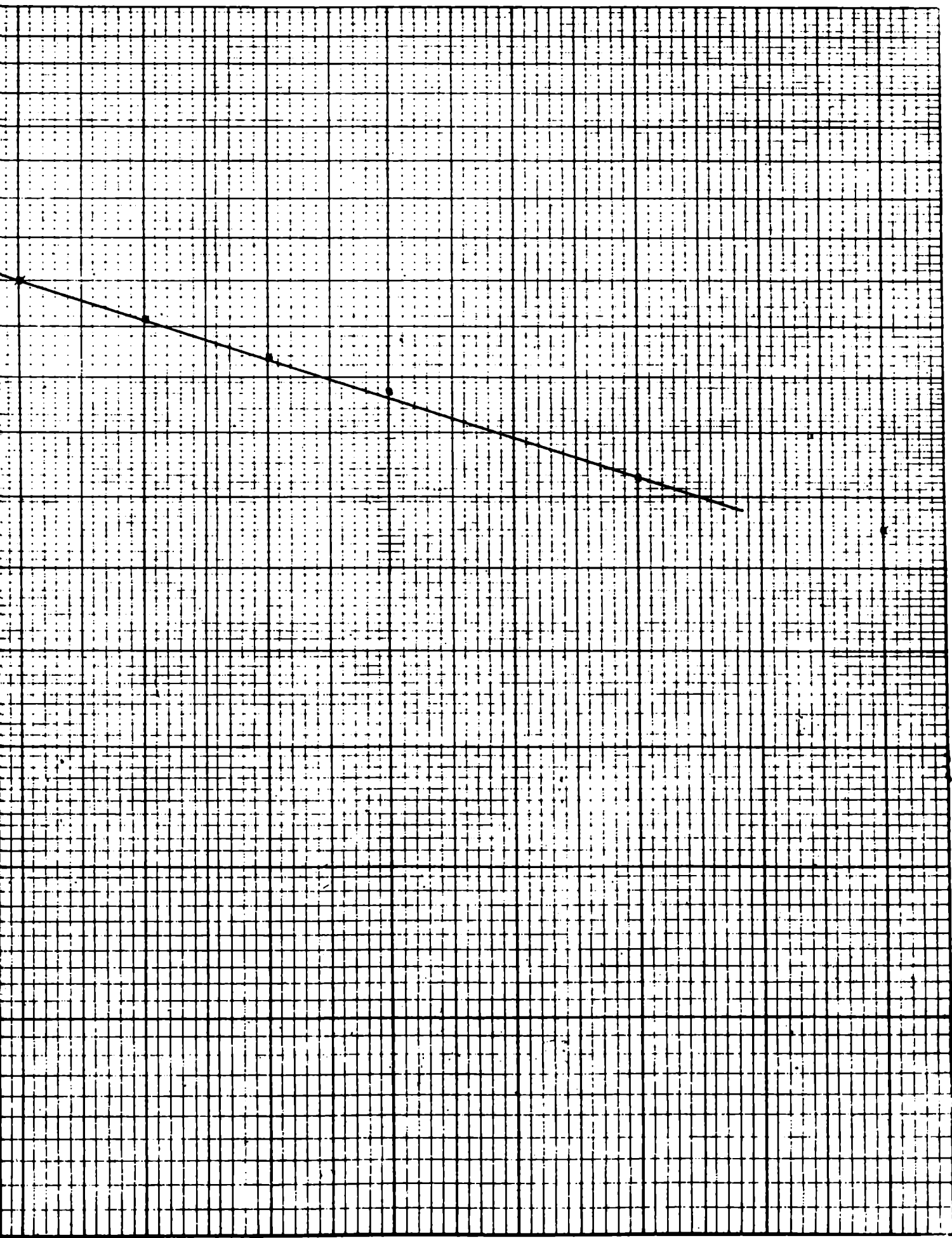
Los datos tabulados en esta tabla se llevaron a un gráfico: logaritmos de transmittancias en función de la concentración.



ESPECTROFOTÓMETRO COLEMAN MODELO 14 UNIVERSAL

Longitud de onda  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$  Celda  $e = 4 \text{ cm}$  100% T = blanco de reac

# CALIBRACIÓN



CONCENTRACION  $\text{Cu}^{++}$  mg/l



Estos gráficos en línea recta (log. de transmitancias contra concentración) muestran la conformidad a la ley de Beer de las soluciones obtenidas, pero sufren la desventaja de no mostrar directamente el rango de concentración de mayor exactitud.

Para poder evaluar la precisión y exactitud del método en estudio se harán ensayos de reproductibilidad y se calculará la desviación media de los valores obtenidos.

#### Determinación de precisión y exactitud.

La exactitud de una determinación puede ser definida como la concordancia entre su valor y el valor verdadero o más probable.

La precisión de una medida significa la reproductibilidad de los datos obtenidos. Puede encontrarse realizando varios análisis de la misma muestra y se expresa por la desviación media o la desviación media relativa.

Para tal efecto se prepararon muestras conteniendo 0,20 - 0,40 y 0,80 mg/l de ion  $\text{Cu}^{++}$ . Se siguió la técnica ya descripta para hacer las lecturas fotométricas.

Los datos obtenidos se indican en las tablas adjuntas

Tabla n° 16		Tabla n° 17		Tabla n° 18	
$\text{Cu}^{++}$ mg/l	T%	$\text{Cu}^{++}$ mg/l	T%	$\text{Cu}^{++}$ mg/l	T%
0,20		0,40		0,80	
Muestra n°		Muestra n°		Muestra n°	
1	86,0	1	75,0	1	56,0
2	86,0	2	75,0	2	56,0
3	86,2	3	75,0	3	56,0
4	86,5	4	75,0	4	56,0
5	86,0	5	75,0	5	56,0
6	88,0	6	75,2	6	56,0
7	86,2	7	75,0	7	56,2
8	86,5	8	75,2	8	56,2
9	86,2	9	75,5	9	56,0

#### Cálculo de la desviación media y de la desviación media relativa

Desviación media  $D_M = \frac{1}{n} \sum |X_i - \bar{X}|$  se define como el promedio de los valores absolutos de los datos individuales con respecto a la media de los mismos.

Con los datos tabulados en las tablas n° 16, 17 y 18 se calculan las desviaciones medias.

$X_i$	$X_i - \bar{X}$	
86,0	0,17	
86,0	0,17	
86,2	0,03	
86,5	0,43	
86,0	0,17	
86,0	0,17	
86,2	0,03	
86,5	0,43	
86,2	0,17	
<b>775,6</b>	<b>1,63</b>	
$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum X_i = \frac{775,6}{9} = 86,17$		

$$\sum (X_i - \bar{X})^2 = 1,63$$

$$DM = \frac{1}{N} \sum |X_i - \bar{X}| = \frac{1,63}{9} = 0,17$$

DMR - desviación media relativa

$$DMR = \frac{DM \times 100}{\bar{X}} = \frac{0,17 \times 100}{86,17} = 0,19\%$$

$$DMR = 0,19\% = 1,9 \text{ partes por mil}$$

$X_i$	$X_i - \bar{X}$	
75,0	0,1	
75,0	0,1	
75,0	0,1	
75,0	0,1	
75,0	0,1	
75,2	0,1	
75,0	0,1	
75,2	0,1	
75,5	0,4	
<b>675,9</b>	<b>1,2</b>	
$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum X_i = \frac{675,9}{9} = 75,1$		

$$\sum (X_i - \bar{X})^2 = 1,2$$

$$DM = \frac{1}{N} \sum |X_i - \bar{X}| = \frac{1,2}{9} = 0,13$$

DMR - desviación media relativa

$$DMR = \frac{DM \times 100}{\bar{X}} = \frac{0,13 \times 100}{75,1} = 0,19\%$$

$$DMR = 0,19\% = 1,9 \text{ partes por mil}$$

$x_i$	$x_i - \bar{x}$
56,0	0,04
56,0	0,04
56,0	0,04
56,0	0,04
56,0	0,04
56,0	0,04
56,2	0,16
56,2	0,16
56,0	0,04
504,4	0,00

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum x_i = \frac{504,4}{9} = 56,04$$

$$T_x = x_i$$

$$DM = \frac{1}{N} \sum x_i - \bar{x} = \frac{0,60}{9} = 0,06$$

Dsr-desviación media relativa

$$Dsr = \frac{0,06 \times 100}{56,04} = 0,10\%$$

Dsr = 0,10% = 1,0 partes per mil.

Observación de la influencia de la celulosa del papel de filtro sobre los iones  $\text{Cu}^{II}$

Para comprobar si la celulosa retiene iones  $\text{Cu}^{II}$  se filtraron soluciones conteniendo 0,20 y 0,50 mg/l de Cu, a través de papel de filtro Schleider & Schull n° 589 banda negra y Watman n° 41. Se siguió la técnica para desarrollo de color. Las lecturas fotométricas dieron los siguientes resultados:

S & S n° 589			Watman n° 41		
Cu mg/l	T%	Cu recu. mg/l	Cu mg/l	T%	Cu recu. mg/l
0,20	100,0	0,00	0,20	97	0,05
0,50	100,0	0,00	0,50	78,5	0,35

La pérdida de iones  $\text{Cu}^{II}$  a través del papel de filtro puede ser debido a que el cobre es retenido o absorbido por impurezas de la celulosa o que forma complejos con la misma o las tres causas, Traube indica que el compuesto hidróxido etileno cobre disuelve celulosa. El complejo formado pudo ser aislado. Los análisis de este compuesto atribuyen al complejo la fórmula  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5)_2\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{En})_2$  en la cual En representa etileno.

Como consecuencia de las experiencias realizadas se establece que las soluciones que contienen cobre no deben filtrarse a través de papel.

### Estudio de interferencias:

Se estudió la influencia que pueden tener en la reacción los iones que comúnmente se encuentran en las aguas naturales para establecer en caso de ser necesario la forma de enmascararlos y fijar los valores aceptables de cada elemento.

En cada caso se aplicó el método de recuperación colocando en matraces aforados cantidades conocidas de ion  $\text{Cu}^{II}$  y cantidades crecientes de los elementos cuya acción sobre la reacción se quiere estudiar. Para tal efecto se siguió la técnica empleada para el trazado de la curva de calibración.

Se estudiaron los siguientes iones:  $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$   $\text{NH}_4^+$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Ba}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   
 $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{As}^{5+}$   $\text{Cl}^-$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{PO}_4^{3-}$   $\text{SiO}_2$   $\text{F}^-$   $\text{V}^{5+}$

El plomo difícilmente se encuentre en las aguas naturales. Se puede encontrar en aguas que circulen por cañerías de plomo o que han pasado a través de filtros de plomo hojalatado, o en aguas que descienden desde las montañas, donde se han encontrado, en las inmediaciones filones de galena.

El níquel puede encontrarse eventualmente en aguas naturales o de consumo.

Todos los ensayos se hicieron en un espectrofotómetro Coleman -con celdas de 4 cm de espesor- longitud de onda  $\lambda = 440-100\%$  de transmitancia blanco de reactivos.

### Elección del rango de transmitancia con mínimo error.

Para soluciones muy diluidas la zona óptima de transmitancia generalmente corresponde al valor mínimo de la misma en la representación de transmitancia en función de la longitud de onda.

En el gráfico nº 1 puede observarse que la zona óptima de transmitan-

oía está alrededor de 60%.

Por lo tanto se elegirán concentraciones de ion  $\text{Cu}^{++}$  que en las lecturas fotométricas den valores de transmitancias, en las proximidades del 60%.

Ensayos de recuperación

Recuperación de cobre en soluciones que contienen potasio.

Tabla n°19

$\text{K}^+$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	$\text{Cu}$ obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
300.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
500.00	0.70	60.0-60.5-60.0	60.16	0.698
1000.00	0.70	60.3-60.0-60.5	60.26	0.697

Recuperación de cobre en soluciones que contienen sodio.

Tabla n° 20

$\text{Na}^+$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	$\text{Cu}$ obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.00	0.70	60.0-60.5-60.0	60.16	0.698
300.00	0.70	60.0-60.4-60.0	60.13	0.698
500.00	0.70	60.8-60.0-60.6	60.26	0.697
1000.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70

Recuperación de Cu en soluciones que contienen sales de amonio

Tabla 21

$\text{NH}_4^+$ mg/l.	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l.
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
20.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
200.0	0.70	60.2-60.3-60.6	60.6	0.695
500.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70

Recuperación de Cu en soluciones que contienen  $\text{Hg}^{++}$

Tabla n° 22

$\text{Hg}^{++}$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
200.0	0.70	60.2-60.3-60.3	60.3	0.698
500.0	0.70	60.2-60.2-60.2	60.2	0.699
800.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
1000.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70

Recuperación de Cu en soluciones que contienen Pb<sup>++</sup>

Tabla n° 23

Pb <sup>++</sup> agr. mg/l	Cu <sup>++</sup> agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
1.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
5.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
20.0	0.70	60.0-60.0-59.8	59.9	0.699
30.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.0	0.70	61.0-60.8-61.0	60.9	0.692

Recuperación de Cu en soluciones que contienen Mn<sup>++</sup>

Tabla n° 24

Mn <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>++</sup> agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
1.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
5.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.2-60.3-60.4	60.36	0.693
30.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	60.1-60.1-60.0	60.06	0.699
100.0	0.70	54.5-55.0-54.8	54.7	0.74



Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Ca}^{++}$ 

Tabla n° 25

$\text{Ca}^{++}$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	$\text{Cu}$ obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	61.5-61.0-60.0	60.8	0.688
100.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
500.0	0.70	59.5-60.1-60.0	59.8	0.689
700.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
1000.0	0.70	59.0-59.2-59.0	59.1	0.71
2000.0	0.70	59.0-59.2-58.8	59.2	0.709

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Ba}^{++}$ 

Tabla n° 26

$\text{Ba}^{++}$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	$\text{Cu}$ obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.0	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
500.0	0.70	61.2-59.0-59.0	60.8	0.689
1000.0	0.70	61.5-61.0-60.8	61.0	0.688

Regeneración de Cu en soluciones que contienen Fe<sup>+++</sup>

Tabla n° 27

Fe <sup>+++</sup> mg/l	Cu <sup>++</sup> mgr. mg/l	Observaciones	Lectura tiempo min.	Tit. leídas	Fe prén.	Cu cst. mg/l
0.00	0.30		20	80.0-80.0-80.0	80.0	0.30
0.05	0.30		20	80.2-80.5-80.2	80.3	0.29
0.10	0.30	color pardo	20	80.2-80.2-80.2	80.2	0.299
0.20	0.30	que empal.	25	80.5-80.0-80.0	80.16	0.299
0.30	0.30	en un lapso de 5'	30	80.0-80.0-79.8	79.9	0.30
0.60	0.30	a 15'	30	80.0-80.2-80.0	80.06	0.30
1.00	0.70		60	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
2.00	0.70		60	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
3.00	0.70	color pardo intenso	65	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
5.00	0.70	que empal.	65	60.2-60.0-59.8	60.0	0.70
7.00	0.70	en un lapso de 20'	70	59.5-60.1-60.0	59.8	0.698
10.0	0.70	a 60'	70	59.5-60.1-60.0	59.8	0.698

El ion Fe<sup>III</sup> da con el reactivo orgánico una coloración parda que desaparece lentamente.

Para permitir una mayor cantidad de ion Fe<sup>III</sup> en la solución para realizar la lectura en un lapso menor se buscaron sustancias complejantes de hierro.

El hierro puede ser complejado con ácido tartárico e cítrico y el pH ajustado con OH NH<sub>4</sub>, con hexametáfosfato de sodio (calgen) con pirofosfato de sodio etc. Se eligió el pirofosfato de sodio por disponer de droga de más alto grado de pureza.

Ensayos de recuperación de  $\text{Cu}^{++}$  en presencia de  $\text{Fe}^{+++}$  con el agregado de pirofosfato de sodio como agente complejante.

Se eligió una concentración de pirofosfato de sodio que no provocara la precipitación de otros iones presentes en la solución.

A las soluciones conteniendo 0.70 mg/l de  $\text{Cu}^{++}$  y cantidades crecientes de  $\text{Fe}^{+++}$  se agregaron 1.2 ml de pirofosfato de sodio, se siguió luego con la misma técnica empleada en los ensayos precedentes. En la tabla precedente se indican los resultados obtenidos.

Tabla n° 23

$\text{Fe}^{+++}$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ mg/l	Pirof. de sodio mg/l	Observa- ciones	tiempo lect. min.	T <sub>1</sub> leídas	T <sub>2</sub> prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	1		10	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.20	0.70	1		10	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.30	0.70	1	El color se	10	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.60	0.70	1	intensif. pero	15	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.80	0.70	1	empal.rá- pidamente	15	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
1.01	0.70			15	60.5-60.0-60.0	60.16	0.699
3.01	0.70	1		20	60.0-60.2-60.0	60.06	0.699
5.01	0.70	1	color pardo que desap. en 10'	20	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.0	0.70	1		20	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
15.0	0.70	1		25	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
20.0	0.70	1		25	60.1-60.1-60.1	60.1	0.69
30.0	0.70	2	color pardo	30	60.1-60.1-60.1	60.1	0.69
40.0	0.70	2	que desap. entre	30	60.1-60.1-60.1	60.1	0.69
50.0	0.70	2	10' y 15'	30	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
60.0	0.70	2		35	60.0-60.1-60.0	60.03	0.699

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $Fe^{+++}$  y  $Mn^{++}$  (con agregado de pirofosfato de sodio como agente complejante)

Tabla n° 29

$Fe^{3+}$ mg/l	$Mn^{2+}$ mg/l	$Cu^{2+}$ agr.	Pirofos. ml	T% leidas	T% prom.	Cu obt mg/l
0.00	0.00	0.70	1	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
3.0	5.0	0.70	1	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
3.0	10.0	0.70	1	60.3-60.0-60.3	60.2	0.69
3.0	15.0	0.70	1	56.2-56.0-56.0	56.03	0.71
3.0	20.0	0.70	1	53.0-53.5-53.8	53.4	0.80

Como se observa en la tabla n° 28 el agregado de pirofosfato de sodio incrementa la cantidad de  $Fe^{III}$  permitible a 60,0 mg/l; pero de los datos tabulados en la tabla n° 29 se deduce que la cantidad de  $Mn^{II}$  permitible se disminuye de 60.0 mg/l a 10.0 mg/l

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{SO}_4^-$

Tabla n° 30

$\text{SO}_4^-$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
200.00	0.70	60.6-60.0-60.0	60.0	0.70
500.00	0.70	60.6-60.0-60.0	60.2	0.69
1000.00	0.70	59.8-59.8-60.3	59.9	0.70
2000.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
3000.00	0.70	56.0-55.6-56.0	55.88	0.60

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Cl}^-$

Tabla n° 31

$\text{Cl}^-$ mg/l	$\text{Cu}^{++}$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
100.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
500.00	0.70	60.0-60.3-61.0	60.4	0.693
1000.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
2000.00	0.70	60.4-60.0-60.2	60.2	0.69

**Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{CO}_3^{=}$**

**Tabla n° 32**

$\text{CO}_3^{=}$ mg/l	$\text{Cu}^{+}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l.
0,00	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
100,0	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
500,0	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
1000,0	0,70	60,8-60,0-60,2	60,3	0,69
2000,0	0,70	59,8-59,0-58,5	59,1	0,71

**Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{PO}_4^{=}$**

**Tabla n° 33**

$\text{PO}_4^{=}$ mg/l	$\text{Cu}^{+}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l
0,00	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
50,0	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
100,0	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
500,0	0,70	60,2-60,8-60,2	60,4	0,69
1000,0	0,70	60,2-60,8-60,2	60,4	0,69

**Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{NO}_3^{-}$**

**Tabla n° 34**

$\text{NO}_3^{-}$ mg/l	$\text{Cu}^{+}$ agr. mg/l	% leídas	% prom.	Cu obt. mg/l.
0,00	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
10,0	0,70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
50,0	0,70	60,2-60,5-60,2	60,3	0,69
100,0	0,70	60,5-60,5-60,5	60,5	0,69
500,0	0,70	61,0-61,0-61,0	61,0	0,688
1000,0	0,70	61,0-61,0-61,2	60,06	0,699

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $F^-$ 

Tabla N°35

$F^-$ mg/l	$Cu^{++}$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
5.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
10.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
50.00	0.70	60.2-60.0-60.2	60.13	0.696
100.00	0.70	60.5-60.0-60.2	60.23	0.697

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $As^{5+}$ 

Tabla N°36

$As^{5+}$ mg/l	$Cu^{++}$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
2.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
5.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
20.00	0.70	60.2-60.0-60.0	60.06	0.699
50.00	0.70	60.0-60.2-60.2	60.13	0.696
100.00	0.70	60.0-60.2-60.2	60.13	0.696

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $V^{5+}$ 

Tabla n° 37

$V^{5+}$ mg/l	$Cu^{++}$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom	Cu obt mg/l
0.00	0.70	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
0,20	0,70	60,0-60,2-60,2	60,03	0,699
0,50	0,70	58,7-58,3-58,3	58,4	0,72
1,0	0,70	56,0-56,5-56,5	56,3	0,74

De los datos tabulados en la tabla n° 37 se deduce que el vanadio, (como metavanadato) en concentraciones por encima de 0,50 mg/l en presencia de ion  $Cu^{++}$  da valores de este ion, más alto que los reales. Se estudiaron por lo tanto sustancias complejantes de vanadio para enmascarar la presencia de dicho elemento. Se eligió para tal fin el fluoruro de sodio. Para realizar las lecturas fotométricas se siguió la técnica ya descripta, agregando 5 ml de solución de fluoruro de sodio al 10%.

Los valores obtenidos se tabulan en la tabla siguiente:

Tabla n° 38

$V^{5+}$ mg/l	$Cu^{++}$ agr. mg/l	F Na sol.10% ml	T% leídas	T% prom.	Cu obt mg/l
0.00	0.70	5	60,0-60,2-60,0	60,01	0,70
0.20	0.70	5	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
0.50	0.70	5	60,2-60,2-60,2	60,2	0,69
1,0	0.70	5	60,2-60,0-60,2	60,1	0,699
5,0	0.70	5	59,8-60,0-60,0	59,9	0,70
10,0	0,70	5	60,0-60,0-60,0	60,0	0,70
20,0	0,70	5	60,0-61,0-60,0	60,3	0,696



Recuperación de cobre en soluciones que contienen Ni<sup>++</sup>

Tabla n° 39

Ni <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>++</sup> agr. mg/l	T% leídas	T% pres.	Cu <sup>++</sup> obt mg/l
0.00	0.70	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.50	0.70	58.5-59.2-58.0	58.5	0.73
1.00	0.70	56.5-56.0-56.3	56.26	0.79
2.00	0.70	52.0-54.0-53.0	53.0	0.86
5.00	0.70	46.8-47.0-46.8	46.8	1.03

Los iones Ni<sup>++</sup> reaccionan con el reactivo N.N. bis (2 hidroxietil ditiocarbamato) de dietanol amina, dando un complejo estable de color amarillo verdoso.

Por lo tanto la determinación de cobre en soluciones que contienen níquel dan valores más altos que los reales; como se indica en la tabla n° 38.

Se buscaron sustancias complejantes de níquel. El cianuro de potasio en medio alcalino forma  $[(CN)_6Ni]^{4-}$ . El ion Cu<sup>II</sup> también es complejado y debe regularse el pH de la solución para permitir la reacción del reactivo orgánico con Cu; mientras que el complejo cianuro de níquel no reacciona.

Se eligió para enmascarar la presencia de níquel la sal disódica del ácido etileno diamino tetracético (Na<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Y) una solución al 10% a pH 6.0 compleja el Ni lo cual permite mantener las condiciones operatorias del método.

Para realizar los ensayos de recuperación Cu se siguió la técnica ya descripta para el trazado de la curva de calibración, agregando 2 ml de una solución al 10% de Na<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Y .

Los valores de los por cientos de transmitancia obtenidos en las lecturas fotométricas se indican en la tabla n° 40.

Tabla n° 40

Ni <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>++</sup> agr. mg/l	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y soluc.10% ml	T% leidas	T% prom.	Cu <sup>-</sup> obt mg/l
0.00	0.70	2	60.0-60.0-60.0	60.0	0.70
0.10	0.70	2	60.0-60.0-60.2	60.06	0.699
0.50	0.70	2	60.2-60.5-60.0	60.16	0.699
1.00	0.70	2	60.0-60.2-59.5	59.9	0.701
2.00	0.70	2	60.0-60.8-60.2	60.33	0.696
5.00	0.70	2	60.2-60.5-60.8	60.5	0.694
10.00	0.70	2	61.5-60.0-60.0	60.5	0.694

### Procedimiento de extracción con alcohol isomilico

La solubilidad en agua de la sal cáprica del ácido N.N bis- (2 hidroxietil ditio-carbámico) permite realizar las lecturas fotométricas en solución acuosa.

Se puede aplicar el método de extracción con un solvente inmiscible con el agua, en las muestras que tienen valores altos de turbiedad e para concentrar soluciones muy diluidas.

El complejo cáprico formado es insoluble en eter- benceno- tetracloreuro de carbono y cloroformo. Es soluble en acetona- dioxano- Alcohol metílico- alcohol etílico e isomilico.

Se usó para extraer el complejo cáprico de la muestra en alcohol isomilico.

Este solvente posee dos inconvenientes:

- 1) al ser menos denso que el agua la separación en el embudo de decantación es dificultosa.
- 2) origina soluciones turbias las cuales deben centrifugarse para romper la emulsión y poder realizar las lecturas fotométricas.

Siendo los vapores de alcohol isomilico tóxicos y provocando a bajas concentraciones irritación de las mucosas y dolor de cabeza debe manipularse con cuidado no aspirando nunca con pipeta.

### Procedimiento:

Seguir la técnica ya descrita para desarrollo de color; enrasar la solución a 100 ml y agregar 10 ml de alcohol isomilico exactamente medidos, agitar vigorosamente durante dos minutos dejar sedimentar en embudo de decantación, eliminar la fase acuosa y verter la fase alcohólica en un tubo de centrífuga.

Hacer una segunda extracción con 5 ml del solvente orgánico y repetir la operación.

Centrifugar durante 10 minutos a 2.500 r.p.m. para romper la emulsión.

Es necesario efectuar al mismo tiempo un blanco siguiendo el mismo procedimiento.

Para realizar las lecturas fotométricas se comenzó por elegir el valor de la longitud de onda de máxima absorbancia.

Elección del valor de longitud de onda de máxima absorbancia:

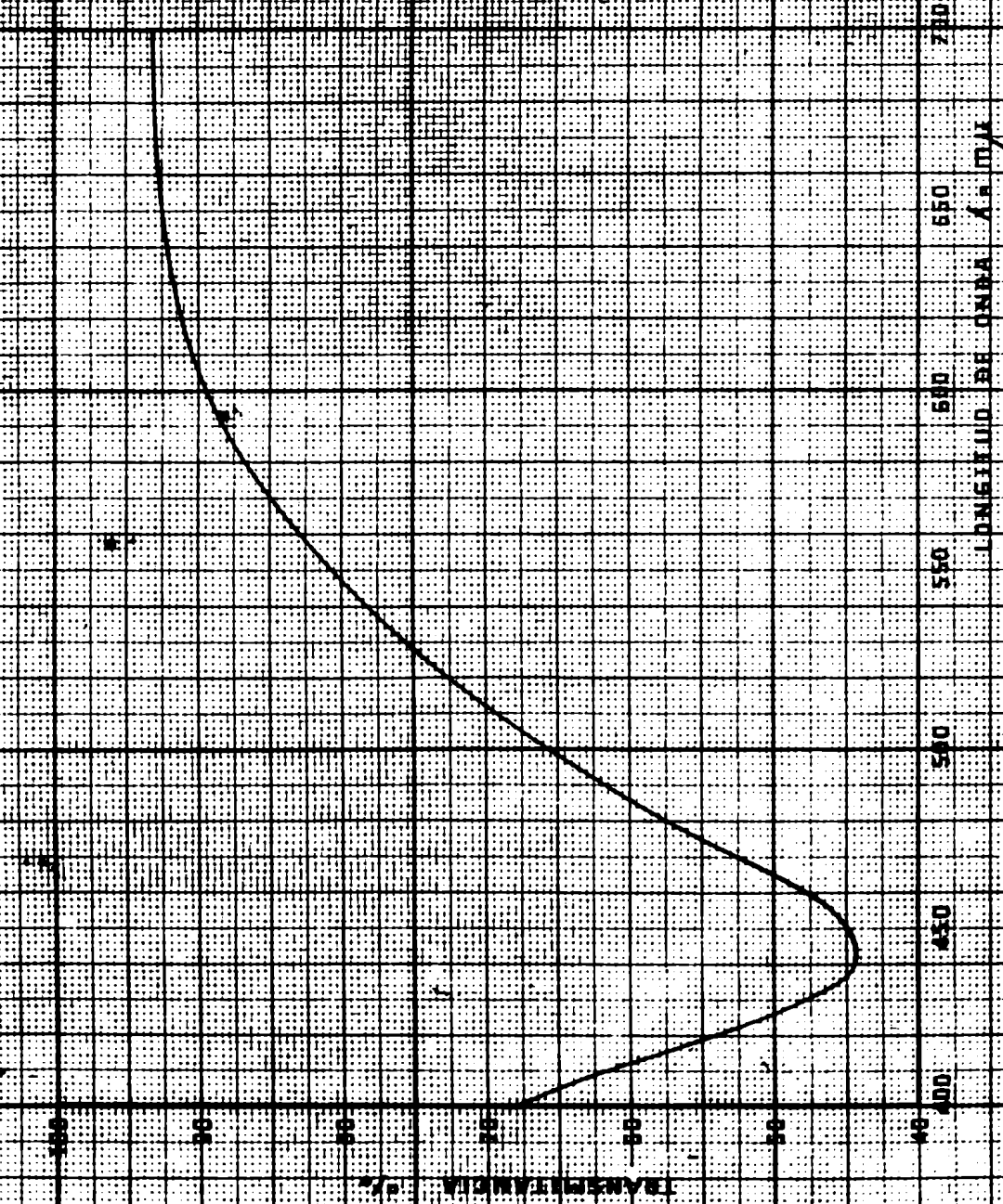
Se siguió la técnica descripta anteriormente para el mismo fin; los porcentajes de transmitancias obtenidos en función de las longitudes de onda, se indican en la tabla n° 41.

Tabla n° 41

long. onda	T% leídas	T% prom.	long. onda	T% leídas	T% prom.
400	68,5-68,0	68,25	480	59,0-59,4	59,2
410	61,2-61,0	61,1	520	70,0-71,0	70,5
420	54,0-53,6	53,8	540	77,0-77,5	77,25
425	51,0-51,7	51,3	560	83,5-84,0	83,77
430	48,2-48,0	48,1	580	87,0-87,8	87,4
435	46,8-47,0	46,9	600	90,0-90,0	90,0
440	44,3-44,6	44,4	620	91,0-91,9	91,4
445	45,2-45,0	45,1	640	91,0-91,0	91,0
450	45,4-46,8	46,2	660	91,0-93,8	92,4
460	48,0-48,0	48,0	680	93,0-95,2	94,1
470	53,5-54,5	54,0	700	93,0-95,8	94,4
480	58,6-59,4	59,0	---	-----	----

El valor de la longitud de onda de mínima transmitancia es  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$

ESPECTROGRAMA DE ABSORCIÓN



ESPECTROFOTOMETRO COLEMAN MODELO 14  
SERIE 2-1046 1047-1048  
LABORATORIO DE QUÍMICA DE LA UNAM

### Trasado de la curva de calibración

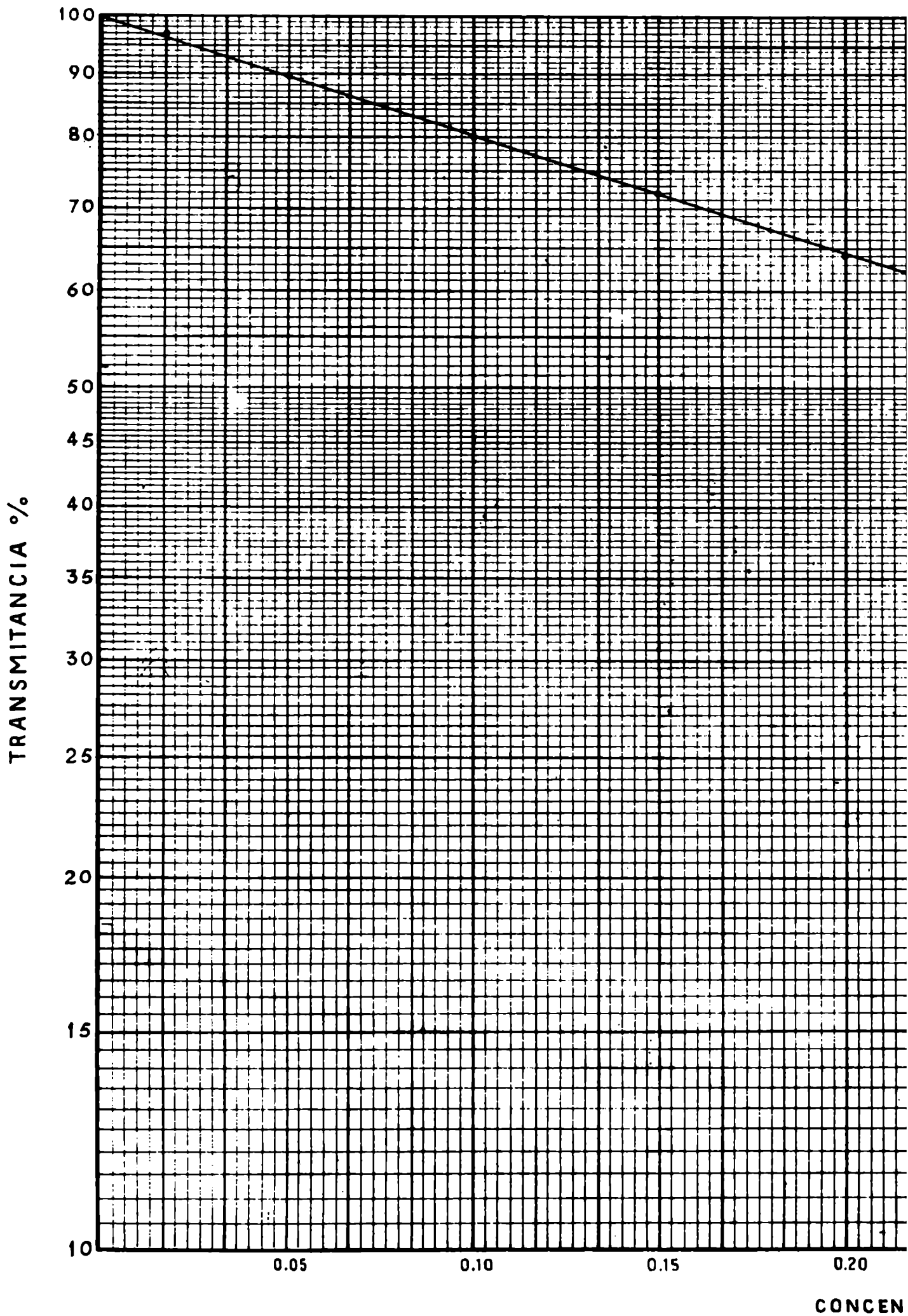
Se prepararon soluciones patrones conteniendo 0,025- 0,05- 0,10- 0,20- 0,30- 0,35 y 0,40 mg/l de Cu y se siguió la técnica descrita en el procedimiento de extracción con alcohol isoamílico.

Los valores obtenidos se indican en la tabla siguiente:

Tabla nº 42

Cu mg/l	T% leídas	T% prom.
0.025	97.5-96.5-97.0	97.0
0,05	91.4-89.2-90.0	90.2
0.10	80.0-80.0-80.0	80.0
0.15	73.1-72.2-71.1	72.1
0.20	64.0-64.5-63.6	64.0
0.25	56.8-56.8-57.4	57.0
0.30	50.6-50.7-51.6	50.9
0.35	46.5-46.2-45.4	46.0
0.40	42.3-42.0-41.6	41.9

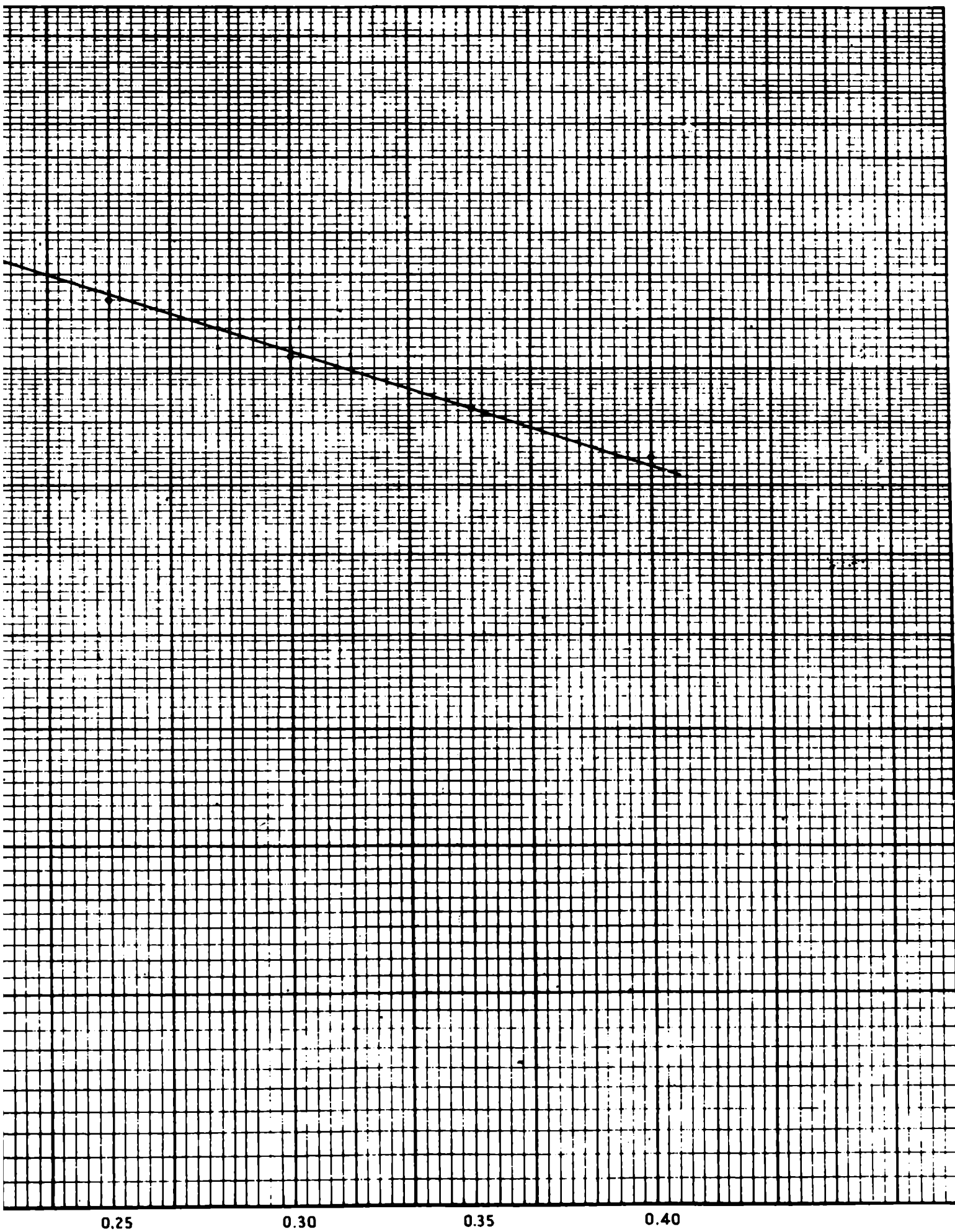
Los datos tabulados en la Tabla nº 42 están representados en el diagrama siguiente.



ESPECTROFOTÓMETRO COLEMAN MODELO 14

Longitud de onda  $\lambda = 440 \text{ m}\mu$  celda  $e = 1 \text{ cm}$  100% T = blanco

# DE CALIBRACION



RACION Cu++ mg/l

de reactivos



**ENSAYOS REALIZADOS PARA EL ESTUDIO DEL  
METODO 2:2' DIQUINOLYL**

### Determinación de cobre en aguas con 2:2' diquinolyl

Se presenta este método de determinación de cobre en aguas, cuya finalidad específica es su valoración por colorimetría visual, para ser aplicada en laboratorios regionales, los cuales pueden no poseer aparatos para determinaciones absorciométricas e espectrofotométricas. Por tal motivo el método debe satisfacer las siguientes condiciones:

- 1) Ser suficientemente específico
- 2) El complejo coloreado formado, debe ser extraíble por un solvente inmiscible con el agua, permitiendo de esta manera, una determinación exacta en aguas con valores altos de color y turbiedad.
- 3) El reactivo debe dar con las sales de cobre una coloración en la gama del rojo o azul pues en el amarillo- amarillo pardo e amarillo verdoso es prácticamente imposible diferenciar visualmente concentraciones próximas (0,05-0,10) (0,10-0,15) (0,30-0,40)

El 2:2' diquinolyl forma con los cationes  $Cu^{II}$  un complejo coloreado de color púrpura, insoluble en medio acuoso.

Hoste y Gillis estudiaron la extracción del complejo con diferentes solventes inmiscibles con el agua: alcohol amílico - alcohol bencílico - alcohol hexílico - cloroformo - benceno - tetracloreuro de carbono - alcohol isoamílico y obtuvieron para el alcohol isoamílico el mejor coeficiente de partición.

Para verificar la influencia de los diversos factores que puedan afectar la precisión del método se harán determinaciones fotométricas. Por lo tanto se comenzará por elegir el valor de la longitud de onda de máxima absorbancia.

### Elección del valor de longitud de onda de máxima absorbancia.

A tal efecto se prepararon soluciones patrones con la siguiente técnica:

En un erlenmeyer de 300 ml de capacidad con tapón esmerilado verter

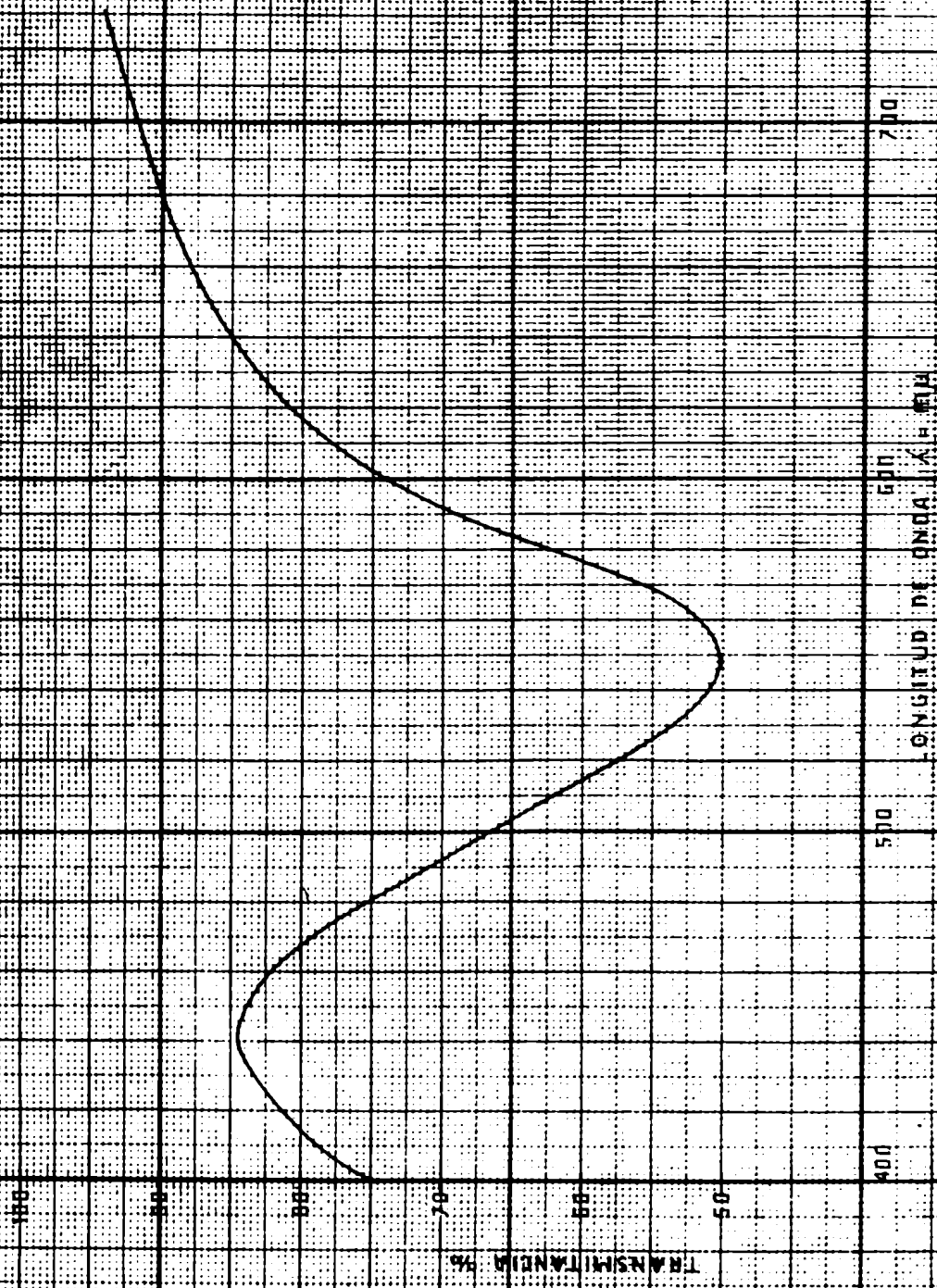
100 ml de una solución de sulfato de cobre que contenga 0,25 mg/l  $\text{Cu}^{II}$ . Agregar 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxil amina para reducir el catión  $\text{Cu}^{II}$  a  $\text{Cu}^I$ , 5 ml de solución de ácido tartárico al 10% para estabilizar el color y 10 ml de una solución de acetato de sodio al 45% para llevar el pH entre 5 y 6; agregar luego 10 ml exactamente medidas de una solución al 0,02% de 2:2' diquinolyl en alcohol isomílico. Agitar vigorosamente durante 1 min. para extraer el  $\text{Cu}^I$  de la fase acuosa y verter en un embudo de decantación. El  $\text{Cu}^I$  forma un complejo púrpura en la capa alcohólica; esperar que se separen las 2 fases. Colocar nuevamente la porción acuosa en el erlenmeyer para realizar una segunda extracción con 5 ml de la solución alcohólica del reactivo, Repetir las operaciones realizadas en la primera extracción y colocar las porciones alcohólicas en un tubo de centrifuga y centrifugar durante 10 min. a 2.000 r.p.m. para romper la emulsión que originan las gotitas de agua que quedan en la fase alcohólica. Es necesario al mismo tiempo efectuar un blanco, siguiendo el mismo procedimiento. Los valores de transmitancia obtenidos en función de las longitudes de onda se indican en la tabla n° 1.-

Tabla n° 1

long. onda	T% leidas	T% prom.	long. onda	T% leidas	T% prom.
400	74,0-74,5-74,5	74,3	555	81,0-81,0-81,5	81,1
410	77,8-78,1-77,6	77,8	560	82,0-82,5-82,0	82,1
420	81,0-82,0-81,7	81,8	565	84,0-83,8-84,3	84,0
430	83,0-83,5-83,0	83,1	570	86,5-86,0-86,8	86,4
440	84,0-85,2-84,3	84,7	580	62,5-62,3-62,8	62,5
450	83,5-83,0-83,8	83,4	590	68,2-69,0-69,0	68,9
460	82,0-82,3-83,0	83,6	600	74,0-74,0-74,3	74,1
470	79,0-79,0-78,3	78,7	610	78,8-79,0-78,6	78,7
480	75,5-75,0-75,2	75,3	620	81,0-79,8-81,2	81,0
490	71,0-71,5-70,7	71,4	630	83,0-83,5-83,5	83,3
500	66,2-66,5-66,0	66,2	640	85,2-85,8-85,0	85,5
510	62,0-62,5-62,0	62,1	650	86,8-86,2-86,5	86,7
520	57,0-57,0-57,6	57,3	660	87,8-88,0-88,2	88,0
530	54,0-53,5-54,2	53,9	670	88,8-89,2-89,5	89,1
535	52,0-51,8-52,5	52,2	680	90,0-90,0-90,0	90,0
540	51,0-51,5-51,0	51,1	690	92,0-90,0-93,0	92,0
545	50,5-50,5-50,0	50,3	700	92,0-91,8-93,0	92,4
550	50,2-49,8-50,2	50,1	720	93,5-94,8-95,0	94,3
			740	94,5-95,8-95,0	95,0

Las lecturas se hicieron en un espectrofotómetro Coleman modelo 14 con celda de 1 cm. de espesor. En el siguiente diagrama se representan los porcentajes de transmitancias en función de las longitudes de onda. De las lecturas obtenidas se deduce que el valor de la longitud de onda a la cual corresponde la máxima absorbancia e mínima transmitancia se obtiene para  $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ .

# ESPECTROGRAMA DE ABSORCIÓN



ESPECTROFOTÓMETRO COLEMAN MODELO 14  
CELDA 2 P 1 CM

Influencia de los diversos factores que podrían afectar la absorción de la radiación.

- 1 - Diferentes valores de pH
- 2 - Estabilidad del color
- 3 - Tiempo de agitación
- 4 - Influencia de iones extraños

1 - Influencia del pH:

Se hicieron experiencias manteniendo constante los otros factores y modificando la concentración ácida de la solución. Se prepararon soluciones tipos con cantidades conocidas de Cu a pH 2.0-2.8-3.5-5.0 y 7.0. Se siguió la técnica ya descrita modificando las cantidades de solución de acetato de sodio a agregar para obtener el valor de pH deseado. El pH fue controlado con un potenciómetro.

Los valores de las transmitancias obtenidas se indican en las tablas nos. 2 y 3.

Tabla nº 2				Tabla nº 3			
Cu mg/l	pH	T% leídas	T% prom.	Cu mg/l	pH	T% leídas	T% prom.
0.05	2.0	99.0-99.5	99.2	0.25	2.0	99.5-99.0	99.2
0.05	2.8	98.1-97.6	97.8	0.25	2.8	98.1-97.2	97.6
0.05	3.5	91.0-91.2	91.1	0.25	3.5	57.0-56.2	56.6
0.05	5.0	86.0-86.8	86.4	0.25	5.0	53.0-52.1	52.5
0.05	7.0	86.0-86.3	86.1	0.25	7.0	52.6-51.1	51.8

Las lecturas fueron hechas en un espectrofotómetro Coleman con celdas de 1 cm. de espesor; % de transmitancia blanco de reactivo longitud de onda  $\lambda = 550 m\mu$ .

Las experiencias realizadas indican que el range óptimo de pH para una extracción cuantitativa está entre 5.0 y 7.0. Los valores de las transmitancias obtenidas a pH 2.0 y 2.8, podría indicar que en medio ácido se produce una descomposición del reactivo.

## 2 - Estabilidad del color:

Se prepararon soluciones testigos, se siguió la técnica para desarrollo de color y se leyeron en un espectrofotómetro las transmitancias obtenidas a diferentes intervalos de tiempo.

Los valores se indican en tabla n° 4

Tabla n° 4

Cu mg/l	pH	tiempo de agit.	tiempo de lecturas horas	T% leídas	T% prom.
0.25	6.0	90"	1	52.8-51.0-52.6	52.1
0.25	6.0	90"	2	52.8-51.0-52.7	51.8
0.25	6.0	90"	6	52.8-51.0-52.6	52.1
0.25	6.0	90"	24	52.5-51.2-52.5	52.07
0.25	6.0	90"	48	52.8-51.0-52.6	52.1
0.25	6.0	90"	72	50.5-49.7-50.2	50.1

## 3 - Tiempo de agitación:

Se preparó una solución testigo conteniendo 0.25mg/l de Cu, se siguió la técnica ya descrita para obtener un pH entre 5.0 y 6.0 y se agitó vigorosamente durante diferentes intervalos de tiempo como se consignan en la tabla siguiente.

Tabla n° 5

Cu mg/l	pH	tiempo agit. la. extrae.	T%
0.25	5.5	30"	68.0
0.25	5.5	45"	61.5
0.25	5.5	60"	58.0
0.25	5.5	75"	55.3
0.25	5.5	90"	53.3
0.25	5.5	120"	53.8

De los datos observados se deduce que 90" de agitación son suficientes para extraer cuantitativamente el  $Cu^{++}$  de la fase acuosa con una relación de volúmen fase acuosa/fase alcohólica = 6

#### 4 - Verificación del cumplimiento de la ley de Beer:

Estudiados los diferentes factores que influyen en la absorción de la radiación y elegidas las condiciones óptimas se prepararon soluciones standards para verificar el cumplimiento de la ley de Beer.

Para tal efecto se tomaron las siguientes cantidades de una solución diluida de sulfato de cobre cuya concentración es tal que 1 ml  $\equiv$  0,005 mg  $Cu^{++}$

Tabla n° 7

Muestra n°	Sol. $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ ml	$Cu^{++}$ mg/l
Blanco	0.00	0.00
1	0.20	0.01
2	0.40	0.025
3	0.10	0.05
4	0.20	0.10
5	0.30	0.15
6	0.40	0.20
7	0.50	0.25
8	0.60	0.30
9	0.70	0.35
10	0.80	0.40

Se llevaron a 100 ml en matraz aforado con agua desionizada de conductividad  $\rho = 3,6 \times 10^{-7}$  y luego destilada y se vertieron en erlenmeyers de 300 ml de capacidad con tapa esmerilada. Se agregaron a cada uno de ellos 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxil amina al



10%: 5 ml de solución de ácido tartárico al 10% y 10 ml de solución de acetato de sodio al 45% para llevar el pH entre 5.0 y 6.0

Se agregó luego 10 ml de solución al 0,02% de diquinolyl en alcohol isoamílico y se siguió la técnica ya indicada para el procedimiento de extracción con el solvente orgánico.

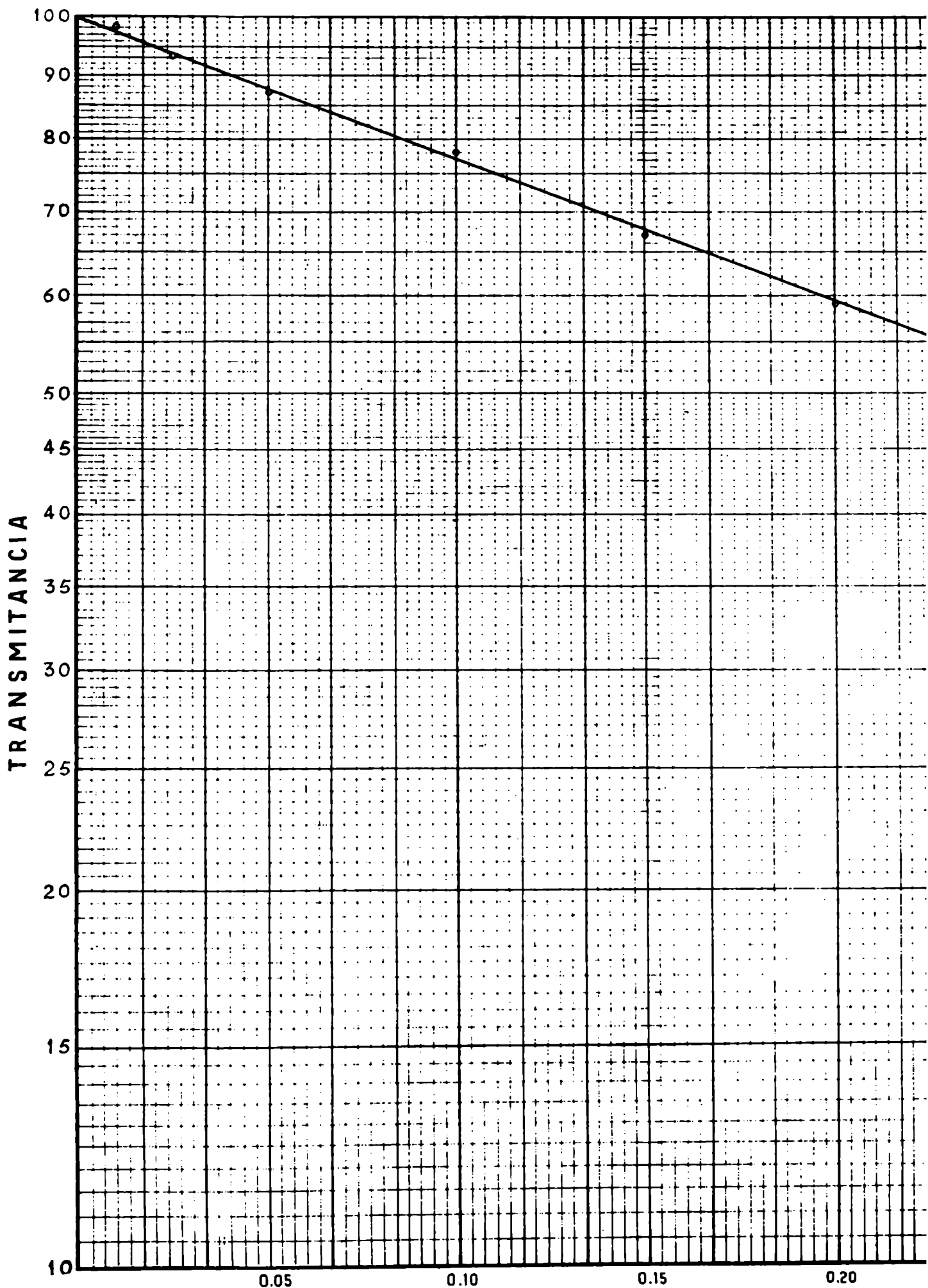
Se leyeron las transmitancias de las soluciones alcohólicas obtenidas. Los valores leídos se indican en la tabla n° 8.

Tabla n° 8

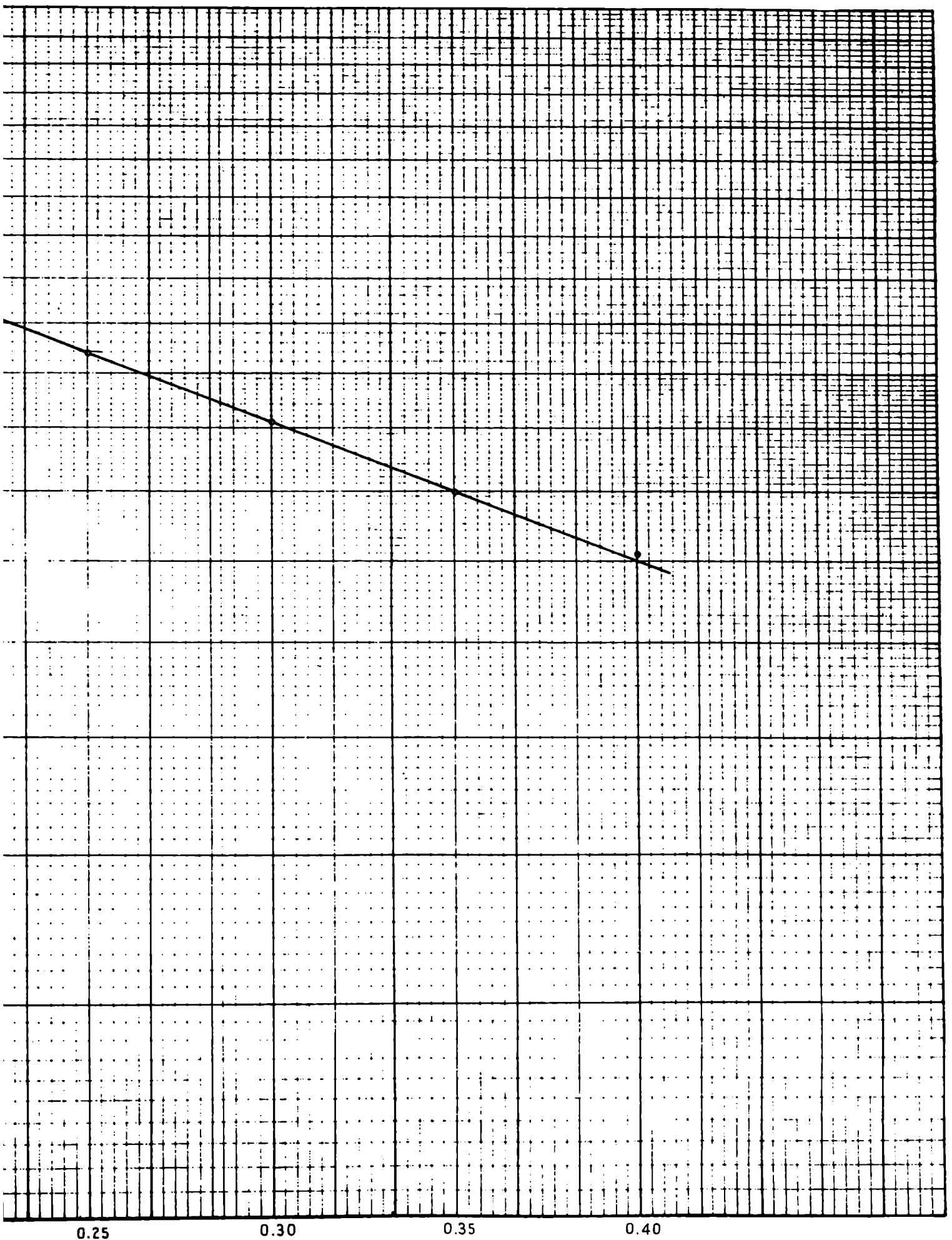
Cu mg/l	T <sub>s</sub> leídas	T <sub>s</sub> prom.
0,01	98,0-98,5-97,2	97,9
0,025	93,2-91,8-93,0	92,6
0,05	82,0-82,0-82,0	82,06
0,10	70,0-71,3-70,8	70,7
0,15	66,0-66,2-65,1	64,7
0,20	59,0-58,7-59,4	59,03
0,25	52,8-52,0-52,0	52,0
0,30	45,1-45,8-45,0	45,3
0,35	39,7-39,5-40,6	39,9
0,40-	35,0-36,1-35,3	35,4

Los valores tabulados se llevaron a un gráfico representando el logaritmo del % de transmitancia en función de la concentración de cobre.

Se obtuvo una línea recta lo que indica el cumplimiento de la ley de Beer en un rango de concentraciones de 0.01 - 0.35 mg/l



# E CALIBRACIÓN



mg / l

### Estudio de interferencias:

Se prepararon soluciones conteniendo 0,25 mg/l de Cu y cantidades crecientes de los siguientes iones (presentes en el agua natural o que pueden encontrarse en el agua de consumo), por acción corrosiva de las mismas sobre las cañerías, por desarrollo de bacterias de hierro en pozos profundos, como impurezas de las drogas usadas en las plantas de purificación u oxidantes usados como agentes bactericidas:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , cuya acción sobre la determinación cuantitativa del cobre con el reactivo orgánico 2:2' diquinolyl se estudia.

Se siguió la técnica ya descrita para la obtención del complejo Cu (diquinolyl)<sub>2</sub>.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los ensayos realizados.

### Recuperación de cobre en soluciones que contienen $\text{Na}^+$

Tabla n° 9

Na <sup>+</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52,7-52,1	52,4	0,25
500.0	0.25	52,3-51,4	51,8	0.253
1000.0	0.25	51,6-51,9	51,7	0.253
2000.0	0.25	53,0-51,8	52.4	0.25

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{NH}_4^+$

Tabla n° 11

$\text{NH}_4^+$ mg/l	$\text{Cu}^+$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.7 - 52.0	52.4	0.25
50.0	0.25	52.2 - 52.0	52.1	0.25
100.0	0.25	50.8 - 52.0	51.4	0.255

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Ca}^{2+}$

Tabla n° 12

$\text{Ca}^{2+}$ mg/l	$\text{Cu}^+$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.0 - 52.7	52.4	0.25
500.0	0.25	52.0-52.0	52.0	0.25
1000.0	0.25	52.0 - 52.6	52.3	0.25
2000.0	0.25	52.5 - 51.8	52.1	0.25

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Mg}^{++}$

Tabla n° 13

$\text{Mg}^{++}$ mg/l	$\text{Cu}^+$ agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.0 - 52.0	52.0	0.25
500.0	0.25	52.5 - 51.3	51.9	0.25
1000.0	0.25	52.7 - 48.3	51.3	0.25
2000.0	0.25	51.0 - 49.5	50.2	0.258

Recuperación de cobre en soluciones que contienen Ba<sup>++</sup>

Tabla n° 14

Ba <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.0 - 52.0	52.0	0.25
500.0	0.25	52.0 - 52.0	52.0	0.25
1000.0	0.25	53.6 - 53.0	53.3	0.24
2000.0	0.25	52.8 - 53.0	52.9	0.24

Recuperación de cobre en soluciones que contienen Mn<sup>++</sup>

Tabla n° 15

Mn <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.0 - 52.0	52.0	0.25
10.0	0.25	52.7 - 52.0	52.3	0.25
50.0	0.25	51.5 - 50.8	51.3	0.251
100.0	0.25	50.0 - 51.6	50.8	0.253

Recuperación de cobre en soluciones que contienen Pb<sup>++</sup>

Tabla n° 16

Pb <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.0 - 52.0	52.0	0.25
50.0	0.25	52.0 - 52.6	52.3	0.25
100.0	0.25	52.0 - 52.5	52.2	0.25

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{Cl}^-$ 

Tabla n° 17

$\text{Cl}^+$ mg/l	Cu + agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	53.1-52.8	52.9	0.25
500.0	0.25	53.0-53.6	53.2	0.249
1000.0	0.25	53.8-53.2	53.5	0.246
2000.0	0.25	52.7-53.3	53.0	0.25

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{F}^-$ 

Tabla n° 18

$\text{F}^-$ mg/l	Cu + agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	53.0-53.2	53.1	0.25
50.0	0.25	52.7-52.0	52.3	0.253
100.0	0.25	52.5-53.2	52.8	0.251

Recuperación de cobre en soluciones que contienen  $\text{NO}_3^-$ 

Tabla n° 19

$\text{NO}_3^-$ mg/l	Cu + agr. mg/l	T% leídas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52.4-53.2	52.8	0.25
100.0	0.25	53.0-53.8	53.4	0.247
500.0	0.25	53.0-52.2	52.6	0.252

Recuperación de cobre en soluciones que contienen Ni<sup>++</sup>

Tabla n° 20

Ni <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leidas	T% prom.	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	53,2-52,8	53,0	0.25
0.50	0.25	52,6-53,5	53,03	0.251
1.00	0.25	53,4-53,9	53,65	0.231
5.00	0.25	51,9-52,4	53,15	0.249
10.00	0.25	52.7-53.6	53.15	0.249

Recuperación de cobre en soluciones que contienen Fe

Tabla n° 21

Fe <sup>++</sup> mg/l	Cu <sup>+</sup> agr. mg/l	T% leidas	T% prom	Cu obt. mg/l
0.00	0.25	52,7-53,3	53,0	0.25
0.50	0.25	52,5-52,0	52,2	0.255
1.0	0.25	53,2-53,9	53,5	0.249
5.0	0.25	52,1-51,8	51,9	0.255
10.0	0.25	52.2-53.0	52.6	0.253



### Técnica para determinar cobre por colorimetría visual

En matraces aforados de 100 ml se colocaron las cantidades necesarias de una solución de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 ml = 0,005 mg Cu) para obtener las siguientes concentraciones: 0,001- 0,025- 0,05-0,10 0,15-0,20-0,25-0,30-0,35- 0,40 mg/l Cu. <sup>II</sup> Se enrasó a 100 ml con agua libre de cobre. Se vertieron las soluciones en erlenmeyers de 300 ml de capacidad y se agregaron a cada una de ellas 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10%; 5 ml de solución de ácido tartárico al 10% y 10 ml de solución de acetato de sodio al 45%.

Se llevaron luego las temperaturas de las soluciones entre 18° y 20°C, se agregaron 13 ml de la solución alcohólica del reactivo 2:2' di. linolyl en concentración de 0,02%; se agitaron vigorosamente durante 2 min. y se transvasaron a tubo Nessler de 100 ml. Se obtuvo una capa alcohólica coloreada, de tonalidad entre el rosa pálido y el púrpura intenso. El rango de concentraciones que permitió la lectura por colorimetría visual fué de 0,025- 0,30 mg/l.

#### Estabilidad del color:

El color fué estable por un lapso de 48 hs. Luego la intensidad de la coloración disminuye lentamente, manteniendo la graduación; siendo posible su lectura a las 96 horas.

#### Condiciones óptimas de trabajo:

Se comprobó que fijando las condiciones operatorias: temperatura de la solución entre 18° y 20°C (para una relación de volumen fase acuosa/fase alcohólica=10) una sola extracción con un tiempo de agitación de 2 min. permite obtener una escala de valores reproducibles.

Aplicación del método colorimétrico sal de dietanol amina del ácido N,N-dioxielil ditiocarbamato de dietanol amina (Cuprethol), para determinar Cu en aguas naturales y de consumo.

1 - Preparación de la muestra si las aguas son turbias:

a) centrifugar la muestra a 2.500 r.p.m. durante 10 min.

Recoger el líquido sobrenadante y retomar el centrifugado 3 veces con 10 ml de agua libre de cobre. Mezclar los líquidos sobrenadantes.

b) Filtrar a través de papel (cobre en fase dispersa y materia orgánica).

2 - Técnica a seguir: a 50 ml de muestra o a una parte alícuota diluida a 50 ml agregar 2,5 ml de HCl 1,2N; 1 ml de solución de pirofosfato de sodio al 3% (cuando las aguas tienen hierro en concentración superior a 1.0 mg/l); agregar suficiente cantidad de solución de acetato de sodio al 20% para llevar el pH de la solución entre 5.0 y 6.0. Para aguas con un pH entre 6.0 y 7.0, 10 ml de la solución de acetato de sodio permite alcanzar el valor deseado. Esperar 5 min. y agregar 1 ml del reactivo orgánico (sal de dietanol amina del ácido N,N-dioxielil ditiocarbámico). Enrasar a 100 ml en matraz aforado en agua libre de cobre.

Leer dentro de las 3 horas después del desarrollo de color.

Aplicación del método 2:2' diquinolyl para determinar Cu en aguas naturales y de consumo.

- 1 - Preparación de la muestra si las aguas son turbias:
  - a) centrifugar la muestra a 2.500 r.p.m. durante 10 min. Recoger el líquido sobrenadante y retomar el centrifugado 3 veces con 10 ml de agua libre de cobre. Mezclar los líquidos sobrenadantes.
  - b) filtrar a través de papel (cobre en fase dispersa y materia orgánica).
- 2 - Técnica a seguir: en erlenmeyer de 300 ml de capacidad con tapa esmerilada, colocar 100 ml de muestra o una parte alícuota diluida a 100 ml; agregar 5 ml de solución al 10% de clorhidrato de hidroxil amina; 5 ml de solución de ácido tartárico al 10% y esperar 10 min.: agregar luego suficiente cantidad de solución de acetato de sodio al 4% hasta llevar el pH de la solución entre 5,0 y 6,0. Para aguas con un pH entre 6,0 y 7,0, 10 ml de la solución de acetato permitan alcanzar el valor deseado. Mantener la solución a una temperatura entre 17° y 20°C. Agregar luego 12 ml de solución al 0,02% de 2:2' diquinolyl en alcohol isonáilico, agitar vigorosamente durante 2 min. y verter en un tubo Nesalar. Preparar conjuntamente una escala de valores con soluciones patrones, siguiendo la misma técnica.

ESTABLECIMIENTO GENERAL SAN MARTIN

SITIO DE  
EXTRACCIÓN

1) Bombas elevadoras - grupo 1-5

2) Bombas elevadoras - grupo 6-8

Muestra nº	1	2
Color	20	20
Turbiedad	75	75
pH	7,4	7,6
Residuo a 105 C	215	255
Dureza total (en $CaCO_3$ )	82	70
Alcalinidad	80	100
Cloruros (Cl )	38	38
Sulfatos ( $SO_4$ )	50	52
Nitratos ( $NO_3$ )	3	3
Amoníaco ( $NH_4$ )	--	--
Sílice ( $SiO_2$ )	14	14
Calcio (Ca )	13	17
Magnesio (Mg )	5	7
Sodio	62	64
Hierro total (Fe)	0,05	0,05
Manganeso (Mn)	0,05	0,05
Plomo (Pb)	0,04	0,04
Fluor (F)	0,2	0,2
Arsénico (As)	0,04	0,04
Método Cuprethel	0,05	0,05
Cu		
Método 2:2' diquinelyl	0,025	0,025
Cu agr.	0,50	0,50
Método Cuprethel	0,52	0,516
Cu obt.		
Método 2:2' diquinelyl	0,50 - 0,55	0,50

SITIO DE  
EXTRACCIÓN

1) Agua de Embalse Cruz de Piedra (San Luis)

2) Neotinger (Córdoba)

3) Dolores (Buenos Aires)

muestra n°	1	2	3
Color	7	12	10
Turbiedad	3	2	5
pH	7,6	7,7	7,6
Residuo a 105 C	325	2.410	329
Dureza total (en CO <sub>3</sub> Ca)	140	172	140
Alcalinidad	133	30	135
Cloruros (Cl )	13	700	18
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	88	715	88
Nitratos (NO )	1	1	2
Amoniaco (NH <sub>4</sub> )	0,20	0,05	0,20
Sílico (SiO <sub>2</sub> )	10	12	10
Calcio (Ca )	34	32	32
Magnesio (Mg )	13	22'	16
Potasio (K )	49	--	--
Hierro total (Fe)	0,05	0,05	0,05
Manganeso (Mn)	0,05	0,05	0,05
Plomo (Pb)	0,04	0,04	0,04
Fluor (F)	0,6	0,5	1
Arsénico (As)	0,04	0,04	0,04
Cobre(cu) Mét. Cuprethol	0,05	0,05	0,05
Mét. 2:2' diquinolyl	0,025	0,025	0,025
Cu agregado	0,30	0,30	0,30
Cu obt. Mét. Cuprethol	0,296	0,309	0,30
Mét. 2:2' diquinolyl	0,30	0,30	0,30

	1) Mar del Plata - Pozo n° 1
SITIO DE EXTRACCION	2) " " " - Pozo n° 2
	3) " " " - Pozo n° 3

Muestra n°	1	2	3
Color	10	10	10
Turbiedad	3	5	3
pH	7,9	8,2	8,0
Residue a 105 C	810	830	835
Dureza total (en CO <sub>3</sub> Ca)	104	108	110
Alcalinidad	492	507	500
Cloruros (Cl)	90	90	92
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	29	21	22
Nitratos (NO <sub>2</sub> )	34	17	12
Hierro total (Fe)	0,05	0,05	0,05
Manganeso (Mn)	0,05	0,05	0,05
Plomo (Pb)	0,04	0,04	0,04
Cu Método Cuprethol	0,05	0,05	0,05
Cu Método 2:2' diquinolyl	0,025	0,025	0,025
Cu agregado	0,50	0,50	0,50
Cu obt. Método Cuprethol	0,493	0,508	0,50
Cu obt. Mét. 2:2' diquinolyl	0,50	0,50	0,50

## ESTABLECIMIENTO GENERAL SAN MARTIN

1) Agua de consumo

SITIO DE  
EXTRACCION

2( Agua de consumo

Muestra n°	1	2
Color	3	3
Turbiedad	3	3
pH	7,0	7,2
Residuo a 105 C	230	248
Dureza total (en $\text{CaCO}_3$ )	84	86
Alcalinidad	65	63
Cloruros (Cl )	36	38
Sulfatos ( $\text{SO}_4$ )	68	70
Nitratos ( $\text{NO}_3$ )	--	--
Amoníaco ( $\text{NH}_4$ )	--	--
Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	10	10
Calcio (Ca )	20	20
Magnesio (mg )	7	7
Sodio	50	45
Cobre (Cu) Método Cuprethel	0,05	0,05
Método 2:2' diquinolyl	0,025	0,025
Cu agregado	0,20	0,20
Cu obtenido Método Cuprethel	0,187	0,21
Método 2:2' diquinolyl	0,20	0,20-0,25

SITIO DE  
EXTRACCION

- 1) Agua de caldera  
2) Agua de caldera

Muestra n°	1	2
Color	70	65
Turbiedad	15	13
pH	11,3	11,3
Alcalinidad (Co <sub>3</sub> Ca)	270	240
Alcalinidad total(Co <sub>3</sub> Ca)	310	280
Sólidos solubles	1.370	1.310
Cloruros (Cl )	680	650
Fosfatos (PO <sub>4</sub> )	40	40
Sulfito (SO <sub>3</sub> )	15	12,5
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	7	7
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	300	320
Cu Méth.Cuprethol(lect.fotom.)	0,50	0,60
Cu Méth.2:2'diquinolyl(lect.visual)	0,50	0,60
Cu agregado	0.30	0.30
Cu recup. Méth.Cuprethol	0,785	0,903
Cu recup. Méth.2:2'diquinolyl	0,82	0,80

Las lecturas fotométricas se hicieron tomando como 100% de transmitencias la misma muestra, sin el agregado del registro orgánico, para neutralizar el color de la misma.



## CONCLUSIONES:

De los ensayos realizados para el estudio de los métodos de determinación de ion cobre en aguas de consumo surgieron las siguientes conclusiones:

A - Con el método: sal de dietanol amina del ácido L.L. dietil ditiocarbáico (Cuprethol)

1. El reactivo orgánico Cuprethol reacciona con el catión  $Cu^{II}$  dando un complejo coloreado, soluble en agua, permitiendo por lo tanto la determinación de  $Cu^{II}$  en fase acuosa.
2. Se comprobó que el complejo formado no es igualmente estable en soluciones de diferente concentración de hidrogeniones. En un rango de pH 1,5 a 3,0, la intensidad de la coloración disminuye gradualmente en un periodo de tiempo de 60 min.  
Para valores de pH entre 5,0 y 7,0 el color de la solución es estable en un lapso de 180 min.
3. La ley de Beer se cumple en un rango de concentraciones de 0,05 a 1,20 mg/l (lecturas hechas en un espectrofotómetro Coleman -modelo 14- celdas de espesor 4 cm. y 100% de transmitancia blanco de reactivo)
4. Se comprobó que la precisión del método está dentro de los valores aceptables. Desviación media relativa DMR de 1,0 a 1,8 partes por mil.
5. La sensibilidad del método es de 1:40.000 (Espectrofotómetro Beckman -modelo DU- .
6. Se comprobó que no deben filtrarse a través de papel las soluciones que contienen iones cobres porque son adsorbidos o reaccionan con la celulosa del mismo.
7. El cobre en fase dispersa y materia orgánica no es retenido por la celulosa del papel de filtro.

8. Se aceptan las siguientes concentraciones como permitidas de los iones estudiados en presencia de  $\text{Cu}^{\text{II}}$

ION	Cons. permisible mg/l	pH
$\text{AsO}_4^{\equiv}$	100	5,0 - 6,0
$\text{CO}_3^{\equiv}$	2000	
$\text{Cl}^-$	2000	
$\text{F}^-$	100	
$\text{PO}_4^{\equiv}$	1000	
$\text{NO}_2^-$	1000	
$\text{SO}_4^{\equiv}$	2000	
$\text{VO}_3^-$	0,20	
$\text{NH}_4^+$	500	
$\text{Ba}^{++}$	1000	
$\text{Ca}^+$	2000	
$\text{Fe}^{++}$	7,0	
$\text{Mg}^{++}$	1000	
$\text{Zn}^{++}$	50	
$\text{Ni}^{++}$	0,00	
$\text{K}^+$	1000	
$\text{Pb}^{++}$	100	
$\text{Na}^+$	1000	
$\text{SiO}_2$	30	

9. De los iones estudiados interfieren en la determinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , el  $\text{V}^{5+}$  comunmente encontrado en aguas naturales y el  $\text{Ni}^{++}$  cuya presencia en aguas naturales y de consumo es poco frecuente. El  $\text{Fe}^{\text{III}}$  interfiere en concentraciones superiores a 5,0 mg/l.

10. La sal de dietanol amina del ácido N.M. dietil ditio-

carbónico reacciona con los iones  $Fe^{III}$  dando un complejo inestable cuya solución presenta una coloración pardo amarillenta.

11. Cabe señalar que contrariamente a lo estipulado en la bibliografía consultada, el  $Fe^{III}$  no interfiere en concentraciones hasta 50 mg/l (valor muy superior a los encontrados en aguas naturales) fijando las condiciones óptimas de trabajo: pH entre 5,0 y 6,0 y tiempo de lectura a la hora de desarrollo de color.
12. El agregado de pirofosfato de sodio como agente complejante de hierro, eleva la concentración de  $Fe^{III}$  permitible hasta 60,0 mg/l.
13. Se encontró como sustancia interferente el vanadio
14. Se anuló su acción sobre la reacción, complejándolo con fluoruro de sodio.
15. Cabe destacar que al reemplazar el CN Na como sustancia complejante de níquel por la sal disódica del ácido etileno diaminotetraacético a pH 6,0 se consiguió mantener las condiciones operativas del método, factor importante en análisis de rutina.
16. En aguas con valores altos de turbiedad es necesario extraer el complejo coloreado con un solvente inmiscible con el agua. Se confirmó el uso de alcohol isonílico como solvente de extracción.
17. Se establece que deben fijarse las condiciones operativas para obtener la conformidad a la ley de Beer de la solución alcohólica coloreada ( relación fase acuosa/fase alcohólica = 6 )

pH de la solución entre 5,0 y 6,0  
 temp. " " " " 17 y 20 C  
 tiempo de agitación 90"

18. Se notó la necesidad de centrifugar la capa alcohólica para romper la emulsión que forman las gotas de agua dispersas en la fase orgánica.

B - Conclusiones de los ensayos realizados para la determinación de cobre por colorimetría visual con el reactivo orgánico 2:2' diquinolyl

19. Los iones  $\text{Cu}^{\downarrow}$  reaccionan con el reactivo 2:2' diquinolyl dando el complejo  $\text{Cu}(\text{diquinolyl})_2$  insoluble en agua, soluble en solventes orgánicos.
20. Se confirmó para el alcohol isoamílico el mejor coeficiente de partición con respecto a los siguientes solventes orgánicos -alcohol hexílico- -cloroformo y acetato de butilo.
21. El método tiene muy alta sensibilidad 1:1.000.000 (determinación hecha en un espectrofotómetro Coleman -modelo 14-
22. Es factible la determinación de cobre por colorimetría visual por que las soluciones coloradas obtenidas en la gama del rojo van del rosa pálido al púrpura intenso, según la concentración de  $\text{Cu}^{\downarrow}$
23. El rango de concentraciones de  $\text{Cu}^{\downarrow}$  que permite la lectura por colorimetría visual es de 0,025 - 0,25 mg/l
23. Se comprobó que el color es estable durante un lapso de 48 horas. La lectura es permitible hasta las 96 horas.
24. Se establece que para obtener una escala de valores repre-

ducibles es necesario fijar las condiciones operatorias del método.

pH de la solución entre 5,0 y 7,0  
 temp. " " " " 15 y 20 C  
 tiempo de agitación 2 min.

(Ensayos realizados con una relación de volumen fase/ acuosa/fase alcohólica 10)

25. El método resultó ser específico para determinar cobre en aguas naturales y de consumo.

C - Conclusiones del estudio comparativo de los 2 métodos .

Ambos métodos el fotométrico y el visual tienen sus ventajas en análisis de agua. Las lecturas realizadas en tubos Nessler (para colorimetría visual) no están sujetas a desperfectos mecánicos y eléctricos y en general para análisis de rutina son satisfactorios.

Las lecturas hechas con instrumentos fotométricos tienen mayor exactitud y no dependen de factores personales . Del estudio comparativo de los ensayos realizados surge:

26. El método 2:2' diquinolyl tiene mayor sensibilidad que el método del Cuprethol 1:1.000.000 del primero contra 1:40.000 del segundo.

27. Es más específica

28. El complejo coloreado formado da soluciones en la gama del rosa al púrpura, siendo factible la determinación de Cu por colorimetría visual, factor importante en laboratorios regionales que no disponen de aparatos fotométricos.

29. El método de Cuprethol permite determinaciones rápidas de lecturas fotométricas, al ser el complejo coloreado formado soluble en agua.

30. Es más preciso que el método de extracción
31. Para determinaciones corrientes de cobre en aguas naturales y de consumo, no es necesario el método de extracción, evitando el uso de alcohol isomílico; que siendo tóxico provoca a bajas concentraciones irritación de las mucosas y dolor de cabeza.

---

J. M. P.

Spues

## BIBLIOGRAFIA:

- 1 - S. Lashin, S. Bazin et A. Salas., Des essais de Guirne sur les Erythrocytes - Annales de l' Institute Pasteur ( 1951)
- Schoider G-S., J. New Eng. Water Work Assoc. 44: 485 (1950)
- 3 - Nagus Sidney., J. Am. Water Work Assoc. 30: 4 (1938)
- 4 - G.T. Moore and K.F.Kellerman - A Method of Destroying or Preventing the Growth of Algae and Certain Pathogenic Bacteria in Water Supplies U.S. Bur. Plant. Ind., Bul. (1904)
- 5 - Fair & Geger - Water Supply and Waste-Water Disposal
- 6 - John W Hood - Copper Sulphate for Root and Fungus ( 1954)
- 7 - Frank E. Hale - The use of Copper in Control of Microscopic (1954)
- 8 - Moseley, H.W. Rohrer, A.C. and Moore., Science 72: 507 (1924)
- 9 - Hear T.P., The Analyst 6 : 507 (1937)  
6 : 657 (1937)
- 10 - Callan T., and Henderson J., The Analyst 54: 650 (19 9)
- 11 - R.J. Lacoste, Mason H. Saring and Stephen E. Wiberley; Anal. Chim. 3:871 (1951)
- 12 - L. Geiger and Muller H.G., Helv.Chim. Acta 3:50 (1939)
- 13 - Charlet Les Methodes de la Chimie Analytique (1961)
- 14 - Vogel Quantitative Inorganic Analysis (196 )
- 15 - The Index Merck 7<sup>th</sup> edit. 1960
- 16 - Ibert Mellan Organic reagents in Inorganic Analysis
- 17 - We cher Organic Analytical Reagent IV p.78- IV p.8
- 18 - Haddock L.A. and Evers N., The Analyst 57: 496 (1930)
- 19 - Breckenridge, Lewis Chick., Condy Research B.17: 58 (1939)
- 20 - Warren C. Wolfel., Anal.Chem. 2: 7 (1948)
- 21 - Standard Methods 11<sup>th</sup> edit. 1960
- Gilman Organic Chemistry
- 23 - Scacciatì G., Chim. e Ind. (Milan) 17: 89 (1935)

- 24 - Yenkin G. N., The Analyst 79: 209 (1954)
- 25 - Claley H.J., The Analyst 79: 561, (1954)
- 26 - Le Roy G. Berchert and John P. Butler., Anal.Chem.57:414(1957)
- 27 - F. Smith and D.H. Wilkins., Anal. Chem. 25: 512 (1953)
- 28 - M. G. Mellon., Anal. Chem. 24: 2 (1952)
- 29 - G. A. Nell and L. A. Betz., Anal. Chem. 24: 1896 (1952)
- 30 - Morrison G.H., Freiser Henry "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" 1957.
- 31 - Guest R.J., Anal. Chem. 25:1484 (1953)
- 32 - Phillip W. West., and Maria Compere., Anal.Chem.21:628(1949)
- 33- Moste.,Anal.Chim. Acta. 4:26(1950)
- 34-Mc Curdy and Smith.,Analyst 77:846(1952)
- 35- Smith and Brand.,Anal., Chem., 21:1313(1949)
- 36- Smith and Mc Curdy.,Anal. Chem.. 24:371(1952)
- 37-Smith, Mc Curdy and Diehl., Analyst. 77:418(1952)