

Tesis de Posgrado

Estudio comparativo de los métodos de análisis para algunos aniones en aguas

Reich de Cordes, Susana Dorotea

1962

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

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

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

Cita tipo APA:

Reich de Cordes, Susana Dorotea. (1962). Estudio comparativo de los métodos de análisis para algunos aniones en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1225_ReichdeCordes.pdf

Cita tipo Chicago:

Reich de Cordes, Susana Dorotea. "Estudio comparativo de los métodos de análisis para algunos aniones en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1225_ReichdeCordes.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio comparativo de los métodos de análisis
para algunos aniones en aguas

Susana Dorotea Reich de Cordes

Resumen de la tesis presentada para optar al título
de Doctor en Química

R. de Tess: 14 5

Año 1962

FOYBIA

Entre los iones más frecuentemente hallados en aguas se encuentran los cloruros, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, sílice, a veces fosfatos nitratos y nitritos. Para los tres primeros no existen problemas evidentes para elegir un método de determinación adecuado y preciso. Hemos estudiado los métodos de determinación de los sulfatos, nitratos y nitritos para los cuales hay discusión acerca de cual es el más adecuado.

Para el ion sulfato se han estudiado los siguientes métodos:

METODO GRAVIMETRICO, adoptado como el de referencia por las instituciones oficiales de la Argentina, Estados Unidos de Norte América y Gran Bretaña. Es un método que da resultados muy buenos entre 10 y 1000 ppm $SO_4^{=}$. Se basa en la precipitación de los sulfatos en medio ácido como sulfato de bario (con solución de cloruro de bario 10%), digestión, filtración, lavado y calcinación del precipitado hasta peso constante. Se pesa como sulfato de bario y se efectúa el cálculo correspondiente. Es un método largo y engorroso debido a la digestión (por lo menos 2 horas; 24 horas si hay poco precipitado). Por ello se ha buscado métodos más rápidos y más fáciles de ejecutar. Método de la bencidina, se basa en la precipitación del sulfato como sulfato de bencidina, filtrado, hidrólisis del precipitado y titulación del ácido liberado con álcali valorado, en presencia de fenoftaleina. Lavando el precipitado con agua saturada con sulfato de bencidina (para evitar el error por solubilidad) se obtienen resultados altos; en cambio lavando con agua bidestilada da resultados bajos. La exactitud del método aumenta cuando la concentración de sulfatos tiende a 100 ppm.

METODOS VOLUMETRICOS.- Método del cromato: se precipita el sulfato con un exceso de solución clorhídrica de cromato de bario. Después de digerir el precipitado se alcaliniza la solución con lo cual precipi-

ta el exceso de cromato de bario. Se deja en reposo y luego se filtra. Al filtrado se le agrega ioduro de potasio y ácido clorhídrico y se titula el iodo liberado con tiosulfato en presencia de almidón. Entre las varias técnicas ensayadas, la que da resultados más satisfactorios es la propuesta por E.C. Cantino, en la que hay que hacer el cálculo por representación gráfica y se pueden determinar de 0 a 700 ppm $\text{SO}_4=$ con un error de hasta 6%. Un método que es rápido y fácil es el método volumétrico de la tetrahydroquinona. Se basa en la formación de un compuesto coloreado entre las sales de bario y la tetrahydroquinona. Se titula la solución de sulfatos en presencia del indicador THQ con cloruro de bario de título conocido. Hemos estudiado las diferentes condiciones de titulación, encontrando que el ámbito aconsejable para este método es de 100 a 1.000 ppm $\text{SO}_4=$, a pH 5 (regulador ácido bórico), usando alcohol etílico para acelerar la precipitación del sulfato de bario. En estas condiciones $e\%$ = 1%; y $s\%$ entre 0,41% y 2,5%. Para concentraciones de 25 a 300 ppm $\text{SO}_4=$ es muy bueno el Método del versenato (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético AEDT). Se precipita el sulfato con un exceso de solución valorada de cloruro de bario. Se valora el exceso de bario con solución de versenato en presencia de Eriochrome Black T. Para agudizar el punto final, al obtener el viraje se agregan 2 ml de solución patrón de magnesio y se retitula. De los mililitros usados en total hay que descontar el valor correspondiente al magnesio y a la dureza (determinada sobre otra porción de muestra aparte). Para $\text{SO}_4=$ entre 250 y 20 ppm se obtuvo $e\%$ entre 0,5% y 1,5% y $s\%$ entre 0,33% y 2,12%. Los ensayos efectuados para ejecutar un método nefelométrico con comparación visual de suspensiones de sulfato de bario a las cuales se les agrega un estabilizante, no han tenido el éxito deseado. En consecuencia, se aconseja usar para valores altos de sulfatos el método THQ y para valores menores a 300 ppm $\text{SO}_4=$ el método del versenato.

Para la determinación de nitratos hemos utilizado:

Determinación colorimétrica con 2-4-xilen-1-ol. Se basa en la nitración de este xilenol en medio muy ácido y en el arrastre con vapor de agua del nitro-compuesto formado, al cual se lo transforma en su sal de sodio soluble y se compara con patrones de nitro-compuesto de título conocido (hay que renovarlos cada 4 horas), ó con patrones inorgánicos preparados con cromato de potasio y cloruro de cobalto. También existen discos para efectuar la comparación. Los resultados son buenos, pero el método es largo y requiere mucho cuidado. De 0 a 1 ppm N se aprecian diferencias de 0,2 ppm N con error hasta 50%; de 1 a 5 ppm N e% = 1%; s% = 0,5%.

Existe un método volumétrico sencillo, rápido y exacto. Se basa en la decoloración del carmín índigo (sal disódica del ácido indigotinsulfónico) a ácido isatinsulfónico por el nitrato en medio fuertemente ácido (ácido sulfúrico). De 10 a 1.000 ppm NO_3^- - e% = 1%; s% = 0,29%. Otro método estudiado se basa en una comparación colorimétrica del compuesto formado al reaccionar el nitrato con la B-metilumbeliferona. No pueden hacerse determinaciones exactas por los fuertes reflejos violáceos que presentan las soluciones obtenidas (en medio alcalino) que persisten aún si se les agrega una solución de safranina para facilitar la comparación. Por lo tanto, aconsejamos para la determinación de nitratos el método de decoloración del carmín índigo.

Para la determinación de nitritos existen métodos rudimentarios, en ausencia de Cl_2 , Fe^{+++} y otros oxidantes consistentes en la colorimetría del iodo liberado en medio acético, con o sin agregado de almidón; o si no, colorimetría con ortotolidina.

Para nitritos y nitratos puede liberarse iodo por oxidación por los nitritos en medio acético, luego calentar y agregar ácido sulfúrico para determinar así los nitratos, pero es un método cualitativo.

Dan resultados muy satisfactorios los métodos colorimétricos con el reactivo de Griess Ilosva. Si el agua es límpida, se dispone de gran canti-

dad de muestra, y en el laboratorio hay un comparador con el disco correspondiente, es excelente el método de comparación directa (en solución) pudiendo determinarse concentraciones de 0,05% - 1%, que para 50 ml corresponden a 0,001-0,020 ppm NO₂. Para soluciones turbias y de gran contenido de Fe⁺⁺⁺ se aconseja el método colorimétrico con reactivo de Griess (ácido sulfanílico y α -naftilamina en medio acético) sobre hilo de seda que nosotros hemos desarrollado. Este hilo es humedecido con el reactivo y es colocado en un capilar siliconizado que tapa herméticamente el recipiente (tubo de ensayo u erlenmeier de boca esmerilada) donde se colocan de 1 a 3 ml de muestra acidificada. Hay que esperar 24 horas antes de comparar. Se pueden determinar de 0,005% a 1%. Este método se aconseja por su sencillez y especificidad.

[Handwritten signature]

Sumana D. Reich

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio comparativo de los métodos de análisis
para algunos aniones en aguas

Jusana Dorotea Reich de Cordes

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.-

Año 1962

TESIS: 1225

FOYBIA

Agradesco al Dr. Ariel H. Guerrero por la ayuda y dirección prestada para el desarrollo de este trabajo.

Asimismo deseo agradecer a Lockwood & Co. por haber puesto a mi disposición el laboratorio de la compañía para efectuar algunos de los ensayos necesarios; como también al personal directivo y técnico de la empresa por su interés y ayuda, de gran valor para mí.

FOYABA

PLAN DE TESIS

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS DE ANALISIS PARA ALGUNOS ANIONES EN AGUAS.

- 1.- Antecedentes y búsqueda bibliográfica.
- 2.- Parte experimental.-
 - Técnicas y sus modificaciones.
 - Aplicación a diferentes tipos de muestras.
 - Estudio de errores.
- 3.- Discusión de los resultados.
- 4.- Conclusiones.
- 5.- Bibliografía.-

ANTECEDENTES Y BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA

El análisis de aguas es un problema importante y complejo, debido a las aplicaciones diversas y numerosas de este líquido, ya sea en la vida doméstica e industrial. La calidad del agua debe considerarse como un factor relacionado al uso a que se destina y, por lo tanto, de acuerdo a éste, trabajará el laboratorio de control. En muchos casos se adoptaron como métodos patrón o de norma de análisis los métodos más usados, sin tener que ser por ello los más adecuados (exactos, precisos y sensibles). Muchas veces distintos métodos de análisis para un mismo tipo de la solución, dan resultados diferentes, lo que puede originar confusiones, sobre todo si no se especifica con qué método se determinó.

Por otra parte, para análisis de control se busca métodos rápidos y sencillos, de fácil ejecución, siendo la exactitud requerida una variable que depende del uso a que se destina. En general se prefiere los métodos volumétricos y/o colorimétricos. Entre los constituyentes minerales de una muestra de agua hay algunos cuya determinación no presenta problemas evidentes, en cambio para otros no se ha encontrado un método que satisfaga todas las condiciones (exactitud, precisión, sensibilidad, rapidez, sencillez, etc.) y, por lo tanto, no hay acuerdo, respecto a cuál es más conveniente emplear.

En la naturaleza no hay aguas puras. En general, las sales son pocas en número, y mientras algunas sólo se hallan en pocas aguas natu-

rales, otras sales son muy frecuentes. En aguas industriales, las sales dependen de la industria y del uso. En aguas naturales encontramos, por orden de frecuencia: cloruro de sodio, bicarbonato de calcio, bicarbonato de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, y menos frecuentemente sulfato de sodio, carbonato de sodio; hierro en forma de sulfato; algo de manganeso; sílice y fosfato. En general, con las sales de sodio hay una pequeña cantidad de potasio. Puede haber nitratos y nitritos provenientes de contaminación por materia orgánica.

Como vemos, los aniones más comunes son: Cl^- ; CO_3^{2-} ; CO_3^- ; SO_4^{2-} ; a veces SiO_2 (y SiO_3 , etc.) y PO_4^{3-} , NO_3^- y NO_2^- .

Las determinaciones de los tres primeros no presentan dificultades. Hemos ensayado métodos de determinación de sulfatos, nitratos y nitritos.

Para sulfatos los métodos más usados son: Método gravimétrico (1) (2), (3), (4), (5) (6), (7), (8), (10) (25); Método de la bencidina: (1), (6); Método de la tetrahidroquinona: (1), (11); Método del rodizonato (5) que es de emergencia, semejante al anterior; método volumétrico del ΔEDT (17); método volumétrico del cromato (9), (10) (8) (32) y el método turbidimétrico (25) (33). También se mencionan métodos nefelométricos y fototurbidimétricos. Hemos estudiado todos estos métodos excepto el cuarto, que es igual al tercero empleando otro indicador. Además de las técnicas empleadas por las instituciones oficiales argentina, estadounidense e inglesa, hemos ensayado modificaciones encontradas en bibliografía mencionada en el Chemical Abstracts desde 1950 a 1961 inclusive, y otras propuestas por nosotros.

.../

Para nitratos se emplean: método de reducción (43) (35); método del ácido fenoldisulfónico (34) (35) (36); método de la brucina (37) (42); método del ácido isantinsulfónico (44) (45); método del 2-4-xilenol (38) (41)(43). Hemos estudiado los métodos cuarto y quinto, como así también un método colorimétrico que emplea la β -metilumbeliferona (49). Para el método del xilenol hemos utilizado la droga que gentilmente nos ha enviado Light & Co., ya que no había existencia en plaza.

Los nitritos lo mismo que los nitratos, son señal de contaminación del agua por materia orgánica. Deben determinarse sobre la muestra recién extraída, porque son transformados en nitratos y en amoníaco por las bacterias. La determinación de nitritos puede hacerse por volumetría, por gasometría y por colorimetría. Los métodos volumétricos pueden ser por oxidación con permanganato directo o indirecto; o con sales cáricas (57) (59) (60) y por reducción con sales ferrosas en medio ácido (59) (60). Los métodos gasométricos consisten en reducción con elección Devarda o con mercurio usando nitrómetro de Lunge (59) (60). Más utilizados son los métodos colorimétricos basados en la formación de colorantes azoicos. El reactivo más usado es el de Griess-Ilouva (52) (53) (54) (55) (56) (58) (59) (60) (61) (62), compuesto por ácido sulfanílico y α -naftilamina en medio acético. Es específico y permite el dosaje de pequeñas cantidades como las que se hallan en el agua y en el aire. También pueden usarse: ácido sulfanílico y fenol (Reactivo de Lambert) (53); dimetil-1-naftilamina (59) (61) o sulfanilamina y dicloruro de 1-naftilamida (59) (61). En ausencia de cloro y otros oxidantes puede demostrarse la presencia de nitritos colorimétricamente con ioduro, iodo y almidón, y con ortotolidina. Primeramente hemos ensayado estos tres últimos métodos que son rudimentarios. Luego aplicamos el método de Ilouva (52) (53) (56), utilizando el comparador de Lovibond con el disco co-

7.-
respondiente (55). Permite determinar de 0,05% - 1% en la muestra analizada lo que corresponde de 0,001 a 0,02 ppm para 50 ml de muestra y se obtuvieron resultados muy satisfactorios.

Además proponemos un método que también utiliza el reactivo de Griess Ilosva aplicable en soluciones cuya turbidez o color no permite la reacción directa. Consiste en la comparación del color y la longitud de coloración de un hilo humedecido con el reactivo mencionado, que se pone en contacto con los gases desprendidos por la muestra acidificada. Tiene la ventaja de requerir muy pequeña cantidad de muestra y debe, por otra parte, realizarse un ensayo paralelo con soluciones de concentraciones conocidas de nitritos. El reactivo es preparado de acuerdo a G. Charlot (59). Se encontró que puede usarse con resultados satisfactorios hilos de seda natural, que se introducen en un tubo capilar silicosisado (aproximadamente 1 mm. de diámetro interior). El capilar tapa el recipiente en el que se coloca la muestra acidificada (tubo de ensayo o Erlenmeyer con boca esmerilada). En la parte superior del capilar se coloca un filtro (tubo con algodón embebido en solución saturada de carbonato de sodio) para evitar la influencia de los gases de la atmósfera. Estudiamos la influencia de la concentración del reactivo en el hilo, de la longitud del hilo, temperatura, tiempo, geometría del aparato, presencia de nitratos, de cloro, oxígeno, ión férrico; influencia de la naturaleza del líquido usado al acidificar la muestra, y volumen de la muestra. Este método, utilizado por un operador experimentado, en óptimas condiciones, permite determinar específicamente en el análisis de 0,01% a 1%, pudiendo usarse volúmenes de 1 a 3 ml de muestra.

../

Estudio de errores:

Se consideran los siguientes conceptos:

Error en exactitud respecto al valor "verdadero" $e = \bar{x} - x_v$; $e\% = \frac{e}{x} \cdot 100$

Error en precisión: desv. tipo

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Coefficiente de variación:

$$S\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

$$S_{\bar{x}}\% = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100$$

El error experimental de indicador se determina en cada caso aplicando la fórmula $e_1 = 2a - A$, donde las cantidades de muestra de igual concentración usados son para a la mitad que para A .

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Todas las drogas utilizadas son de pureza analítica.

1. Determinación de sulfatos.-

Método gravimétrico (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (10) (25)

Reactivos:

Solución patrón sulfato 10.000 ppm (18,1395 g SO_4K_2 en 1 l. H_2O)

Solución patrón sulfato 1.000 ppm

ClH 1:1

Solución de $Cl_2Ba \cdot 2H_2O$ al 10%

Solución de NO_3Ag-NO_3H (8,5 g NO_3Ag y 0,5 ml NO_3H en 500 ml de H_2O bidestilada)

Heliantina

Técnicas:

Medir con bureta calibrada de 50 a 250 ml de muestra (que contiene aproximadamente 50 mg de ión sulfato), previamente filtrada si fuera necesario. Agregar 2 ml de ClH 1:1 y llevar a ebullición. Agregar un ligero exceso de solución de Cl_2Ba caliente, digerir a baño maría, como mínimo 2 horas, y si hubiera poca cantidad de sulfato, prolongar la digestión hasta 24 horas. Filtrar por papel de filtro sin cenizas, lavar hasta reacción negativa de cloruros en el filtrado (se ensaya con solución NO_3Ag-NO_3H). Colocar el papel de filtro con el

precipitado en un crisol tarado, carbonizar el papel y calcinar hasta peso constante (en mufla a 800°C aproximadamente 10 a 15 minutos). Pesar como sulfato de bario.

$$\text{Cálculo: } \frac{\text{SO}_4}{\text{ppm}} = \frac{\text{peso SO}_4\text{Ba} \times 411,4}{\text{volumen muestra (ml)}}$$

CUADRO N° 1: Determinación gravimétrica de sulfatos

Solución patrón SO ₄ ppm	Determinaciones grave			Promedio SO ₄ ppm	Error del promedio en exactitud %
	SO ₄ ppm	SO ₄ ppm	SO ₄ ppm		
99000	9900,3	9900,3	9999,4	9900	0
1000	1003 1001	1005	1004	1003	0,3
990	991,7	990	990	990,6	0,06
500	502,3	501,5	500,4	501,4	0,28
500	503,4	500	502	501,8	0,36
250	249,9	250,9	251,7	250,8	0,32
200	199,9	199,3	199,9	199,7	-0,15
150	149,5	150,7	152	150,7	-0,46
100	100,9	99,4	101,2	100,5	0,5
90	90,1	90,1	90,2	90,1	0,14

Método de la bencidina (1)(6)(9)

Reactivos:

Solución de clorhidrato de bencidina: diluir 20 ml de HCl de 1,18 a 500 ml con agua bidestilada. Agregar esta solución a 8 g de bencidina p.a. Agitar hasta que se disuelva. Agregar 0,5 ml de Cl_2Hg 1%, filtrar.

NaOH 0,1N

Solución de lavado: agua saturada con sulfato de bencidina. Precipitar sulfato de bencidina con SO_4H_2 N/10 a partir de la solución de clorhidrato de bencidina. Filtrar, lavar y preparar una solución saturada en agua.

fenoftaleína

anaranjado de metilo

Teórica:

Medir de 50 a 100 ml de muestra (135 a 1000 ppm se usan 50 ml) (filtrada si es necesario) con bureta calibrada. Colocar en un vaso de precipitados. Agregar 10 ml de solución de clorhidrato de bencidina, agitar y reposar 10 minutos. Filtrar. Probar en el filtrado si hay sulfato (con clorhidrato de bencidina). En caso positivo volver a precipitar, reposar, filtrar y repetir el ensayo. Lavar el precipitado 3 veces con agua saturada con sulfato de bencidina siendo el volumen total del líquido de lavado 25 ml. Dejar escurrir cada vez. Luego se vuelve

el papel de filtro con el precipitado al vaso de precipitados y se le agrega 25 ml de agua y 4 gotas de fenoftaleína. Se titula con NaOH N/10 valorado. Hay que hacer un ensayo en blanco.

Cálculo:

$$\text{SO}_4^{\text{--ppm}} = \frac{\text{ml NaOH N/10 muestra} - \text{ml NaOH N/10 blanco}}{\text{ml muestra}} \times 4800$$

Se ensayó luego la técnica modificada usando agua para lavar el precipitado.

CUADRO N° 2: Determinación de sulfatos por el método de la bencidina

Solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	determinaciones			Promedio SO ₄ ²⁻ ppm	Error del promedio en exactitud %
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
1000	1170	1060	1123	1116	11,16
500	531	549	539	539,6	7,92
250	263,2	271,9	271,9	269	7,6
200	221	220	220	220,3	10,15
150	153,1	153,1	153,1	153,1	2
90	96	99,4	96	97,1	8

CUADRO Nº 3: Comparación del método de benoidina lavando con agua saturada con sulfato de benoidina o con agua destilada.

Solución patrón SO ₄ = ppm	Lavando con agua saturada					Lavando con agua destilada				
	Determinaciones			Prome- dio	Error pro- medio exae- titud %	SO ₄ = ppm	SO ₄ = ppm	SO ₄ = ppm	Pro- me- dio SO ₄ = ppm	Error prom. exact. %
	SO ₄ = ppm	SO ₄ = ppm	SO ₄ = ppm	SO ₄ =ppm						
1000	1170	1060	1123	1116	11,16	970,5	975,3	977,9	974,5	-2,5
500	537	528	528	531	6,2	481,5	485	483	489,5	-2,1
100	106	107,5	103	105,5	5,5	95,5	97,3	98,6	97,1	-2,9

Con la técnica propuesta (1) (6) (9), que lava el precipitado con agua saturada con sulfato de benoidina para eliminar el error debido a la solubilidad de éste, se obtuvieron resultados altos. Por ello se ensayó lavar el precipitado con agua bidestilada obteniéndose resultados bajos respecto al valor "verdadero" pero con un error en exactitud menor que con la técnica original, y muy constante en el intervalo de 100 a 1000 ppm (2-3%)

Método de la tetrahidroquinona (1) (11) (13) (14) (15) (16)

Reactivos:

Solución de Cl₂Ba 1 ml = 1 mg SO₄ — : 2,543 g Cl₂Ba, 2H₂O en 1 lt.
de H₂O

alcohol etílico

alcohol isopropílico

indicador 1 g THQ y 5 g ClK

para pH mayor que 7 1 g THQ, 5 g ClK y 1 g C 3HNa

.. /

solución de NO_3Ag
 ácido acético glacial
 biftalato de potasio
 solución saturada de ácido bórico

Técnicas:

Medir con bureta calibrada de 25 a 50 ml de muestra filtrada (si es necesario). Si hay más de 100 ppm $\text{SO}_4^{=}$ se toman 25 ml de muestra, si la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ es mucho mayor se usa menor cantidad aún, llevando entonces a volumen (25 ml) con H_2O destilada. Se agrega 0,2 g de indicador, se agita para disolverlo, y se adicionan 25 ml de alcohol etílico. Se comienza a titular con solución de Cl_2Ba (1 ml = 1 mg $\text{SO}_4^{=}$). Después de usar 1 ml de esta solución, se agrega 2 ml de solución de NO_3Ag , siguiendo luego la titulación con Cl_2Ba hasta viraje del indicador amarillo a rosa. Si hay poco $\text{SO}_4^{=}$ hay que disminuir la cantidad de Cl_2Ba agregado antes del NO_3Ag .

Cálculos:

$$\text{ppm } \text{SO}_4^{=} = \frac{\text{ml } \text{Cl}_2\text{Ba} \times 1000}{\text{ml muestra}}$$

Técnica original: indicador 1 g THQ y 5 g CLK, y 1 g CO_3HNA (pH mayor que 7)

Modificación 1° : titular en caliente

Modificación 2 : usar indicador compuesto por 1 g THQ y 5 g CLK. Seguir la misma técnica pH = 6

Modificación 3 : agregar 2 ml de solución saturada de ácido bórico pH 5,1 antes de agregar el indicador (0,2 g de indicador : 1 g THQ y 5 g CLK)

Modificación 4 : A pH 5,1 usar 50 ml de alcohol etílico en lugar de 25 ml.

Modificación 5 : A pH 5,1 usar 0,1 g de indicador en vez de 0,2 g

Modificación 6 : Agregar aproximadamente 0,2 g de biftalato de potasio antes de agregar el indicador (0,2g. de indicador : 1 g THQ 5 g ClK) pH 4

Modificación 7 : Agregar una gota de ácido acético antes de agregar el indicador (0,2 g de indicador : 1 g THQ y 5 g de ClK) pH 3,7

Modificación 8 : Usar alcohol isopropílico

CUADRO N° 4 : Determinación de sulfatos por el método de la THQ pH mayor que 7

Solución patrón SO ₄ -ppm	determinaciones			Promedio SO ₄ -ppm	Error del promedio (exactitud) %
	SO ₄ -ppm	SO ₄ -ppm	SO ₄ -ppm		
1000	1000	1000	1000	1000	0
990	1000	1000	1000	1000	+1
500	530	520	536	528,6	+5,7
250	264	260,5	263,6	262,7	+5,08
200	215	215	214	214,6	+7,3
150	160	160	160	160	+6,6
90	115	102	107	108	+20

CUADRO N° 5 : Determinación de sulfatos por el método de la THQ a pH mayor que 7, influencia de la temperatura.

Solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	determinaciones en frío					determinaciones en caliente					error del promedio %
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio %	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio %	
500	537	535	530	534	+6,8	578	576	577	577	+38,5	
200	215	215	214	214,6	+7,3	256 260	260 268	270 240	260	+30	
150	160	160	160	160	+6,6	190	200	192	197	+31,3	
90	115	101	104	106,6	+18,6	115	116	114	115	+27,7	

CUADRO N° 6 : Determinación de sulfatos por el método de la THQ, influencia del pH

Solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	pH > 7		pH = 6		pH = 5,1		pH = 4		pH = 3,7	
	SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm
295	303,7 303,7 309	303,8	269 270 271	270	300 300 300	300	270 270 270	270 270	249 249,3 249	249,1
200	214 214 214	214	190 189 190	189,6	199,5 203 199,6	200,7	179 179 181	180	169,6 169 174	170
100	120 120 120	120	105 109 111	108	103 103 103	103	103 102 101	102	92 95,6 89	92,2

pH mayor que 7 usando indicador con CO_3MNa

pH 6 de la muestra se mantiene

pH 5,1 se agregan 2 ml de solución saturada de ácido bórico

pH 4 se agregan aproximadamente 0,2 g de biftalato de K

pH 3,7 se agrega una gota de ácido acético glacial

CUADRO N° 7: Determinación de sulfatos por el método de la THQ.
Influencia del pH para soluciones de 0 a 100 ppm SO_4^{2-}

solución patrón SO_4^{2-} ppm	pH > 7		pH = 6		pH = 5,1		pH = 4	
	det. SO_4^{2-} ppm	prom. SO_4^{2-} ppm	det. SO_4^{2-} ppm	prom. SO_4^{2-} ppm	det. SO_4^{2-} ppm	prom. SO_4^{2-} ppm	det. SO_4^{2-} ppm	prom. SO_4^{2-} ppm
100	121 123 119	121	108 108 107	107,6	104 103 102	103	101 101 102	101,3
80	99,8 100 100	99,9	83,7 83,8 84	83,8	81,6 79,7 81,6	80,9	73,8 75,4 75,4	74,8
60	71,8 75,8 75,7	74,5	65 66 65	65,3	60,8 60,6 60,7	60,7	55,8 57,8 57,8	57,1
50	62 62 64	62,6	54,7 53,8 54,5	54,5	49,5 49,8 51,4	50,2	44,6 47,9 45,9	46,1
40	51 53 53,8	52,6	46,7 44,2 43,8	44,9	41,7 40,7 39,9	40,8	38,7 38,7 37,9	38,4
30	39,5 41 42	40,8	35,9 36 34,2	35,4	31,5 31,1 29,9	30,8	29,9 28 29,8	29,2

sigue

continuación cuadro n° 7

20	32,7 31,5 29,5	31,2	10 11,8 9,9	10,5	8 8 8	6	4, 2 2	3,3
10	5,8 4,8 6	5,5	4,8 3,8 4	4	3,1 3,9 4,8	3,9	1,9 3,8 2,8	2,2
0	0 0 0	0	0 0 0		0 0 0	0	0 0 0	0

CUADRO N° 8: Determinación de sulfatos por el método de la tetrahidro-
xiquinona. Influencia de la cantidad de alcohol a pH = 5,1

solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	usando 25 ml de alcohol				usando 50 ml de alcohol			
	determinaciones			promedio	determinaciones			promed.
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
20	9	5	4	6	8	4,5	5	5,8
10	3,1	3,8	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,86

Aumentando la cantidad de alcohol agregado en relación a la muestra, no mejora la situación para pequeñas concentraciones de sulfatos.

CUADRO N° 9 : Determinación de sulfatos por el método de la THQ. Influencia de la naturaleza del alcohol agregado a distintos pH.

pH	solución patrón SO ₄ ⁼ ppm	usando alcohol etílico				usando alcohol isopropílico			
		SO ₄ ⁼ ppm	SO ₄ ⁼ ppm	SO ₄ ⁼ ppm	promedio SO ₄ ⁼ ppm	SO ₄ ⁼ ppm	SO ₄ ⁼ ppm	SO ₄ ⁼ ppm	promedio SO ₄ ⁼ ppm
7	200	214	214	214	214	229	221	225	225
6	200	190	189	190	189,6	217	205	209	210
5,1	200	199,5	199,6	203	200,7	221	209	209	213
7	100	121	123	119	121	120	121	120	120,3
6	100	108	108	107	107,6	109	106	109	108
5	100	104	102	103	103	113	106	109	109
7	50	62	62	64	62,6	62	62	58	60,6
6	50	53,8	54,7	54,5	54,5	58	62	58	59,3
5	50	49,5	49,8	51,4	50,2	62	54	58	58

Es más conveniente el uso de alcohol etílico. Utilizando el alcohol isopropílico, la reacción es más lenta y el viraje menos nítido.

CUADRO N° 10: Determinación de sulfatos por el método de la THQ. Influencia de la cantidad de indicador agregado a pH 5,1 y con queñas concentraciones de sulfatos.

solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	indicador g	determinaciones			promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error de promedio (exactitud) %
		SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
30	0,1	31,1	30,7	31	30,9	3
30	0,2	31,5	31,1	29,9	30,8	2,66
20	0,1	4	8	9,9	7,3	- 63,5
20	0,2	8	4	8	6,66	- 66,7
10	0,1	3,1	3,9	4,8	3,9	- 61
10	0,2	4	4	4	4	- 60

Determinamos el error del indicador, aplicando en cada caso la fórmula $e_i = 2a - A_0$

Expresamos los resultados en g SO₄²⁻, ppm SO₄²⁻ y ml solución SO₄²⁻.

....

CUADRO N° 11: Determinación de sulfatos por el método de la THQ. Error del indicador a pH 7 y a pH 5,1

pH	solución patrón SO4 ²⁻ ppm	volumen muestra ml	H2O ml	promedio de 3 det. SO4 ²⁻ ppm	Error del indicador		
					e_1 SO4 ²⁻ ppm	e_2 ml	e_3 % SO4
7	1000	10	15	1001,6	39,4	0,38	0,39
7	1000	5	20	1041			
7	500	25	0	531	6	0,26	0,06
7	500	12,5	12,5	537			
7	250	25	0	263	6	0,18	0,06
7	250	12,5	12,5	269			
7	100	25	0	120	5	0,11	0,05
7	100	12,5	12,5	125			
5,1	1000	10	15	996	28	0,28	0,28
5,1	1000	5	20	1024			
5,1	500	25	0	504	9	0,22	0,09
5,1	500	12,5	12,5	513			
5,1	250	25	0	252	5	0,13	0,05
5,1	250	12,5	12,5	257			
5,1	100	25	0	103	1	0,02	0,01
5,1	100	12,5	12,5	104			

blanco = 0; vira al agregar la primera gota.

El error del indicador es despreciable respecto al error total.

.../

CUADRO N° 12: Determinación de sulfatos por el método de la THQ. Estudio de errores para pH 5,1

N	solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	promedio de 9 determinaciones SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio (exactitud) %	dispersión (precisión) de los valores individuales	coeficiente de variación	Dispersión del promedio (precisión)	coeficiente de variación del promedio
				$S_x = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{n-1}$	$S\% = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100$	$S_x = \frac{S_x}{n}$	$S_x \%$
9	900	903	0,33	3,7	0,41	1,23	0,13
9	600	606	1	3,55	0,59	1,18	0,16
9	200	202	1	5,1	2,5	1,7	0,83

CUADRO N° 13: Determinación de sulfatos por el método THQ - Interferencias y su eliminación.

Solución			Técnica	Determinaciones			Promedio SO ₄ ²⁻ ppm	Error prom. exactitud %
SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₃ ²⁻ ppm	PO ₄ ³⁻ ppm		SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
1000	-	10	común	1030	1040	1030	1033	3,3
1000	-	10	pH menor que 5	998	1002	1000	1000	0
1000	10	-	común	1010	1012	1012	1011	1,1
1000	10	-	hervir ácido	1000	1004	998	1000,6	0,06
1000	10	10	común	1010	1010	1014	1011	1,1
1000	10	10	hervir ácido pH menor que 5	1000	998	1000	999,8	0,02

METODO VOLUMETRICO DEL CROMATO: (8) (9) (10) (32)

Reactivos:

Solución clorhídrica de CrO_4Ba : Pesar 3,8844 g de CrO_4K_2 , disolver en 7 ml de H_2O , calentar y agregar a una solución caliente de 4,8856 g $\text{Cl}_2\text{Ba } 2\text{H}_2\text{O}$ en 15 ml de H_2O . Agitar, digerir 2 horas y filtrar. Lavar el precipitado con una solución acuosa caliente y diluida de ácido acético. Seguir lavando con agua hasta reacción negativa de Cl^- (con NO_3Ag) y de CrO_4 — (color) en el líquido de lavado. Secar en estufa. Pesar 2 g de CrO_4Ba así obtenido; disolver en 15 ml de ClH concentrado y llevar a 500 ml con H_2O destilada. Renovar periódicamente.

Solución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10 : 25 g de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 l de H_2O . Valorar con MnO_4K o con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

solución $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/100 : Preparar en el acto a partir de la solución anterior.

NH_3 ; NH_4OH 10%

IK

ClH concentrado

solución de almidón 1%

Técnica (8)

Medir con bureta calibrada 50 a 100 ml de muestra filtrada (menos de 100 mg de SO_4^{2-}) Colocar en un vaso de precipitados, agregar 20 ml de solución clorhídrica de cromato de bario, agitar y reposar media hora, agitando de vez en cuando. Neutralizar con NH_3 (vira al amarillo). Llevar a 200 ml ó 250 ml con agua bidestilada, agitar

y reposar 5 minutos. Filtrar desechando los primeros 30 ml. recoger los siguientes 100 ml o 125 ml (según se haya llevado a 200 ml o a 250 ml). Agregar 0,5 g de IK crist. y 10 ml de HCl concentrado, guardar 10 minutos en oscuridad y luego titular con $S2O3Na2$ N/100 (N/10 para soluciones de gran contenido de sulfatos). Como indicador se usa solución de almidón soluble 1%. Hacer ensayo en blanco.

$$\text{cálculo } SO_4^{\text{--ppm}} = \frac{(\text{ml } S2O3Na2 \text{ N/100 muestra} - \text{ml } S2O3Na2 \text{ N/100 blanco}) \times 10000,4}{\text{ml muestra}}$$

- modificación 1 - precipitar en caliente y seguir técnica anterior.
- modificación 2 - precipitar en caliente, digerir a baño maría y seguir técnica anterior.
- modificación 3 - usar 10 ml de muestra, precipitar con 2 ml de solución de $CaO4Ba$, filtrar por tubo de Barber y titular todo el filtrado con $S2O3Na2$ N/100
- modificación 4 - Técnica de Ohlmüller y Spitta (10)
- modificación 5 - Técnica de L.C. Cantino (32)

o.o//

CUADRO N° 14 : Determinación de sulfatos por el método del cromato (8)

solución patrón SO ₄ ⁼⁼ ppm	Primera serie				error del prom. en exact. %	Segunda serie				error del prom. en exact. %
	determinaciones		promed.			determinaciones		promed.		
	SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm		SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm	SO ₄ ⁼⁼ ppm	
1000	899,8	901	894	898,2	- 10,18	899,8	894	894	895,6	- 10,4
990	890	891,5	891,5	891	- 10,9					
500	454,4	454,4	442,8	450,4	- 9,9	451,7	454,3	454,3	454,3	- 9,3
250	223	214	238	225	- 10	225	229	228,1	227,3	- 9,3
200	177,5	177,5	175	177	- 11,5	177,3	177,3	180,4	178,3	- 10,8
150	129	123	130	130	- 13,3	134,4	134,4	130,6	133,1	- 11,2
100	98	95,2	95,5	96,2	- 3,8	97,9	97,9	94,1	96,6	- 3,4
80						76,4	75,9	82,4	78,9	- 1,6
50						47,2	47,3	47,2	47,2	- 5,6
25						21,6	21,7	22,6	22	- 12,8
20						17,3	17,4	17,6	17,4	- 13

CUADRO N° 15: Determinación de sulfatos por el método del cromato precipitando y digiriendo en caliente.

solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	determinaciones SO ₄ ²⁻ ppm			promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio en exactitud %
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
1000	652	664	652	656	- 34,4
500	333	340	343	338	- 32,4
250	176	170	176	174	- 30,4
200	139	138	140	138	- 31
100	81	82	81,5	81,5	- 18,5
50	37	37	36,5	36,8	- 26,4

La exactitud del método disminuye al precipitar y digerir en caliente.

CUADRO N° 16: Determinación de sulfatos por el método del cromato filtrando por tubo de Barber con algodón.

solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	con 25 ml de muestra				con 10 ml de muestra			
	en caliente		en frío		en caliente		en frío	
	deter. SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	deter. SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	deter. SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm	deter. SO ₄ ²⁻ ppm	prom. SO ₄ ²⁻ ppm
90	90,4		78,6		70,1		70,1	85
	101,6	101,2	83,1	87,7	76,4	75,4	89,6	
	111,6		101,4		79,8		95	

Hay una gran diferencia entre los distintos valores obtenidos. Es muy difícil impedir el pasaje del cromato de Ba por el algodón. Se ensayó usar amianto en lugar de algodón sin obtener resultados mejores.

Modificación 4: Técnica de Ohlmüller & Spitta (10)

Medir con bureta calibrada 100 ml de muestra filtrada, acidificar con HCl, 0,1 N y llevar a ebullición. Al líquido en ebullición agregar despacio 20 ml de solución clorhídrica de cromato de bario. Agregar en caliente, poco a poco NH₄OH al 10% hasta leve sobresaturación (amarillo pálido) agitando. Después de una breve sedimentación filtrar. Lavar tres veces con agua bidestilada. Al filtrado se agrega 0,5 g de IK y 5 ml de HCl al 25%. Se deja reposar media hora en la oscuridad, y luego se titula con S₂O₃Na₂ N/100 e indicador almidón soluble al 1%.

CUADRO N° 17 : Determinación de sulfatos por el método del cromato, técnica de Ohlmüller & Spitta (10)

solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	determinaciones			promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio en exactitud %
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
1000	959	935	970	955	- 4,5
300	479	468	479	475	- 5
100	95,9	97,8	95,5	96,5	- 3,5

Modificación nº 5 : Técnica de E.C. Cantino (32)

Reactivos:

Solución de CrO_4Ba 10 g en 500 ml de HCl 0,8 N
 HCl 0,5N
 HONa 5N
 HCl 1:1
 IK crist.
 fenoftaleina
 solución de almidón soluble 1%
 solución $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1724N
 modificación del método : $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,2N

Técnicas:

Se miden con bureta calibrada 100 ml de muestra filtrada (6 a 140 mg $\text{SO}_4^{=}$). Acidificar con HCl 0,5 N indicador fenoftaleina, agregando 10 a 15 gotas de HCl en exceso. hervir 2 minutos eliminandose así el carbonato. Neutralizar a la fenoftaleina con HONa 5N. Agregar 10 ml de solución clorhídrica de CrO_4Ba (10 g en 500 ml de HCl 0,8N). Calentar a casi ebullición durante 15 minutos, (el tiempo de calentamiento es importante). Neutralizar a fenoftaleina (justo) con HONa 5N. Calentar nuevamente a casi ebullición 10 minutos (tiempo de calentamiento importante). Filtrar, lavar el vaso de precipitados y el filtro cada uno con 10 ml de agua bidestilada; enfriar rápido bajo canilla. Luego se agrega 5 ml de HCl 1:1 y 2 g de IK (se indica en la técnica original el agregado de 5 ml de solución de IK 40%, pero esta solución tan concentrada es inestable, por ello se usó IK sólido).

Reposar 3 minutos en la oscuridad y titular con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1724 N usando como indicador 5 ml de almidón soluble al 1% Hacer la representantación gráfica. Se hace una curva de cali-

bración con soluciones patrón de sulfato.

Valor teórico mg $\text{SO}_4^{=}$ y = 11,03 ml $\text{S2O}_3^{=}$. 0,1724 (muestra blanco) = 11,03 x

fórmula de Cantino mg $\text{SO}_4^{=}$ y^o = 12,8 x + 1,1

representación gráfica mg $\text{SO}_4^{=}$ yⁿ = 6,97x

CUADRO N° 18: Determinación de sulfatos por el método del cromato. Técnica de E. C. Cantino (32)

solución patrón mg $\text{SO}_4^{=}$ 100 ml	determinaciones $\text{S2O}_3\text{Na}_2$ 0,1724N			promedio $\text{S2O}_3\text{Na}_2$ 0,1724 ml	y=11,03 x teórico mg $\text{SO}_4^{=}$	y= 12,8x+1,1 Cantino mg $\text{SO}_4^{=}$	y ^o = tg y ⁿ -x 6,97 n. gráfico mg $\text{SO}_4^{=}$	error en cantidad n. gráfico %
	ml	ml	ml					
0	1,58	1,53	1,55	1,55				
1	1,53	1,63	1,58	1,58	0,33	1,48	0,21	- 79
2	1,88	1,90	1,93	1,90	3,85	5,58	2,44	+ 22
5	2,22	2,17	2,27	2,22	7,37	9,77	4,67	- 6,6
6	2,58	2,60	2,59	2,59	11,44	14,41	7,25	+ 20,9
10	2,86	2,86	2,90	2,88	14,63	18,12	9,27	- 7,3
12	2,97	3,02	3,02	3	15,05	19,66	10,11	- 18,9
15	3,36	3,42	3,42	3,40	20,35	24,78	12,9	- 21
18	4,21	4,11	4,16	4,16	26,51	31,90	18,2	+ 1,1
20	4,50	4,42	4,40	4,44	31,79	38,09	20,9	+ 4,5
24	4,65	4,60	4,65	4,63	33,88	39,08	22,05	- 6,5
25	4,97	4,95	5	4,97	37,62	43,87	23,9	- 4,4
30	5,54	5,59	5,54	5,57	44,22	52,55	28	- 6,6

sigue

condens n° 10 sigua:

35	6,78	6,83	6,73	6,78	57,53	58	36,4	+ 4
37,5	6,97	6,99	6,95	6,97	59,6	70,59	37,8	+ 0,8
40	7,42	7,47	7,42	7,44	64,79	76,49	41,1	+ 2,75
45	8,17	8,15	8,22	8,18	72,93	85,96	46,2	+ 2,66
50	8,71	8,66	8,76	9,71	78,76	92,74	50	0
55	9,54	9,62	9,59	9,58	88,33	108,8	56	+ 1,8
60	10	10,1	10,14	10,08	93,83	110,28	59,6	- 0,66
65	11	11,13	11,13	11,08	104,83	123	67,4	+ 3,69
70	11,92	11,89	11,97	11,92	114,07	133,8	72,3	+ 3,28
75	12,27	12,36	12,36	12,33	118,58	139,08	74,9	- 0,1
80	12,63	12,51	12,51	12,55	121	139,8	76,9	- 3,87
90	12,76	12,78	12,81	12,78	123,53	144,8		
100	13,20	13,18	13,22	13,20	128,15	150,22		
108	13,26	13,20	13,26	13,24	128,59	151,4		
120	13,26	13,30	13,30	13,28	129,8	152,7		
132	13,55	13,50	13,47	13,51	131,56	154,1		
150	13,65	13,60	13,60	13,62	132,77	155,6		

CUENCO N° 19: Determinación de sulfatos por el método del cromoal-
Técnica de E.C. Cantino usando S2O3Na2 0,2N

muestra $\text{SO}_4^{=}$ mg/100 ml	determinaciones S2O3Na2 0,2N			promedio ml S2O3Na2 0,2N	mg $\text{SO}_4^{=}$ 100 ml teórico $y = 12,8x$	mg $\text{SO}_4^{=}$ 100 ml del gráfico $y = 7,7x$	error en exactitud en gráfico %
	ml	ml	ml				
0	0,83	0,88	0,83	0,85			
6	1,85	1,82	1,87	1,85	12,8	7,7	+ 28,3
12	2,22	2,24	2,27	2,24	17,8	10,7	- 10,8
18	3,33	3,37	3,35	3,35	31,01	19,25	+ 6,94
22	3,70	3,75	3,70	3,72	36,9	22,5	+ 6,25
30	4,16	4,12	4,20	4,16	42,4	25,4	- 15,3
36	4,97	5,06	5,02	5,02	53,48	33,2	- 7,7
42	6,15	6,20	6,06	6,11	67,49	40,5	- 3,57
50	7,86	7,90	7,82	7,86	79,7	54	+ 8
54	8,14	8,18	8,14	8,15	91,1	56,1	+ 3,9
60	8,79	8,76	8,81	8,78	102,1	61	+ 1,66
65	9,52	9,58	9,54	9,53	111	66,6	+ 2,46
70	9,98	9,93	10,03	9,98	115,5	70,1	+ 0,14
75	10,07	10,02	10,16	10,12	118,9	75,5	+ 0,66
80	10,16	10,18	10,14	10,16	119,2	75,6	- 5,6
90	10,36	10,40	10,33	10,36	121,9		
100	10,45	10,48	10,63	10,52	127,8		
120	10,91	10,95	10,87	10,91	128,77		
150	11,10	11,13	11,09	11,09	139		

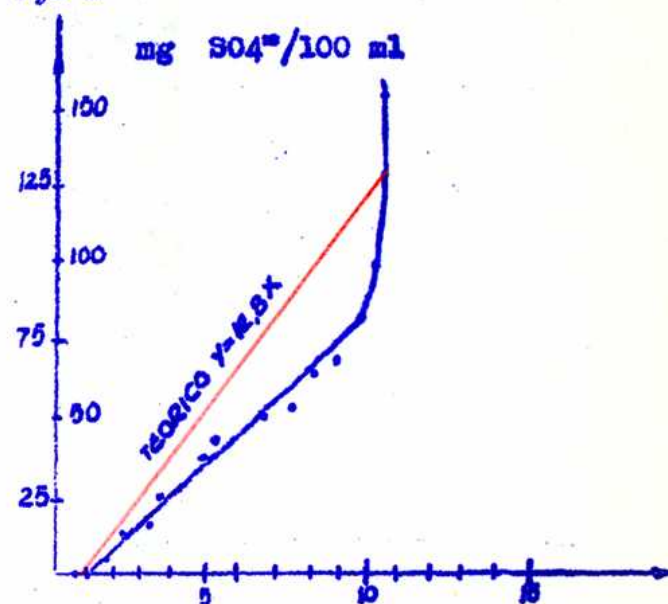
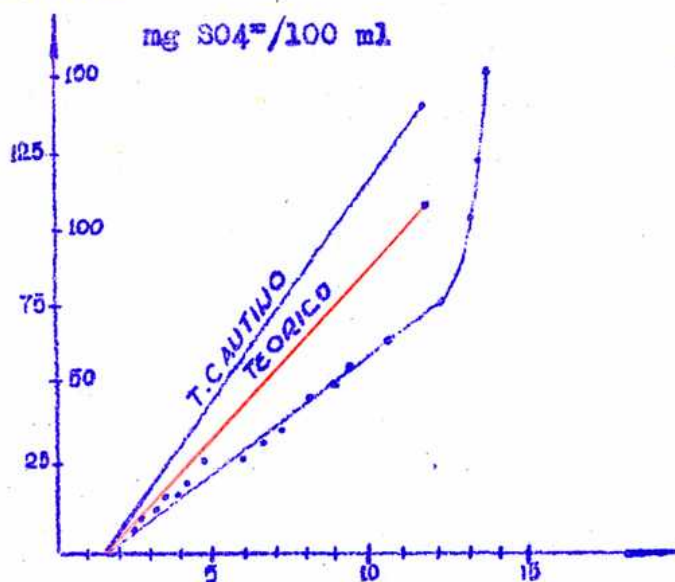
Gráfico N° 1

Gráfico n° 2

Método de E.C. Cantino con $S2O3Na2$ Método de E.C. Cantino con $S2O3Na2$

0,1724N

0,2 N



METODO VOLUMETRICO ASDT: Titulación del exceso de Ba con versenato (17)

(18) (19) (20) (21) (22) (23) (24)

Reactivos:

$Cl2Ca$ 0,02 N (1 ml = 1 mg $CO3Ca$) pesar 1 g de $CO3Ca$,
disolver en HCl diluido. Llevar
a 1 l. con $H2O$ bidestilada.

Solución patrón $Cl2Mg$ 0,02N : pesar 0,243 g de Mg me-
tálico p.a. Disolver en apro-
ximadamente 10 ml de HCl 1:1
llevar a 1 l con $H2O$ bidestila-
da.

Solución reguladora de pH : pesar 6,75 g de $ClNH4$, di-
solver en 57 ml de $NH3$ concen-
trado. Llevar a 100 ml con $H2O$
bidestilada.

Solución valorada de versenato 0,02 N pesar 4 g sal
disódica del ácido etilendia-
minotetraacético y 0,1 g $Cl2Mg$

.../2, disolver en 750 ml de H₂O bidestilada. Valorar con solución patrón de Cl₂Ca, diluir adecuadamente y volver a valorar.

Solución valorada de Cl₂Ca 0,02N: pesar 2,443 g de Cl₂Ca 2H₂O
Disolver en 1 l de H₂O bidestilada, valorar con solución de versenato.

Indicador: Eriochrome black T : pesar 0,5 g de Eriochrome black T, 4,5 g de clorhidrato de hidroxilamina y disolver 5 g de resaca en 100 ml de alcohol.

HCl 1,2 N

Técnicas:

1º- Determinación de la dureza:

Medir con bureta calibrada 50 ml de muestra filtrada, agregar 1 ml de solución reguladora de pH (ClNH₄ - NH₄OH) y 4 gotas de indicador (Eriochrome black T) Titular con solución valorada de versenato 0,02N (d ml)

2º- Determinar la alcalinidad:

Medir con bureta calibrada 100 ml de muestra filtrada, agregar 4 gotas de anaranjado de metilo y titular con ácido sulfúrico N/10

3º- Determinación de los sulfatos:

Medir con bureta calibrada 50 ml de muestra filtrada. Primero se procede a destruir los bicarbonatos. Esto se logra agregando HCl 1,2N en cantidad equivalente o ligeramente superior a la alcalinidad, llevando luego a ebullición. Se precipitan los sulfatos agregando en caliente g ml de solución valorada de Cl₂Ca 0,02 N (según

la cantidad de sulfatos presentes). Se hierve unos pocos segundos y se enfría. Agregar 1 ml de solución reguladora de pH (CLIMA-NH₄OH) y 5 gotas del indicador (Eriochrome black T) Titular con solución valorada de versenato (ácido etilendiaminetetraacético) 0,02N hasta viraje (b'); agregar 2 ml de solución standard de Cl₂Mg 0,02N (c) y retitular con solución valorada de versenato 0,02 N (b'').

$$\text{Cálculo ppm SO}_4^{=} = (a - b + c + d) \frac{0,96 \times 1000}{\text{ml muestra}}$$

siendo:

a: ml de solución valorada de Cl₂Ba 0,02N agregados

b: b' + b'' ml de solución valorada de versenato

0,02N total usados

c: ml de solución 0,02N de Cl₂Mg agregados

d: ml de solución valorada de versenato 0,02N usa-

dos al determinar la dureza

1 ml de solución 0,02 versenato = 1 mg de CaCO₃ = 0,36
mg de SO₄⁼

..

Tabla: Determinación de sulfatos por el método volumétrico

ANEXO (17)

Solución patrón SO ₄ ²⁻ ppm	d e t e r m i n a c i o n e s			promedio SO ₄ ²⁻ ppm	error promedio exactitud %
	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		
300	300,4	301,1	299	299,8	0,6
200	199,2	202,9	201,1	201,1	0,55
100	101,7	101,2	100,8	101,2	1,2
80	79,4	80,7	80,4	80,16	0,25
60	59,5	61,4	58,6	59,8	0,3
50	50	52,1	50,3	50,8	1,6
40	41,7	40,7	39,8	40,8	2
30	29,9	31,1	29,5	30,2	0,6
25	25,6	23,7	26,9	25,4	1,6
20	18,9	21,6	21,6	21,3	6,5
15	16,8	16,6	15,5	16,3	8,6
10	10,5	13,2	10,7	11,5	15
5	5,5	6,5	5,1	6	20
2,5	1,37	1,37	1,70	1,48	42,4
1	0,88	1,55	0,78	1,07	7

Cuadro n° 21: Determinación de sulfatos por el método volumétrico AEDT
Influencia de la temperatura y del volumen de la muestra.

SOLUCION PATRON SO ₄ ²⁻ ppm	volumen muestra ml	hirviendo 10 seg. desp. de precipitar				digiriendo 5 min. a baño María			
		determinaciones			promedio SO ₄ ²⁻ ppm	determinaciones			promedio SO ₄ ²⁻ ppm
		SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm		SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	
1000	50	893	899	902	898	897	867	873	879
750	50	731,4	731,4	753,9	740,6	723	723	723	723
500	50	487,8	488,8	492,1	486,6	480	500	491	490
1000	50					897	867	873	879
1000	25					860,4	858,8	842,5	854
1000	50				filtrando	830,5	835,6	838,5	835

Cuadro n° 22: Determinación de sulfatos por el método AEDT. Error del indicador.

solución SO ₄ ²⁻ ppm	promedio de 3 det. SO ₄ ²⁻ ppm	error del promedio exactitud		error del indicador	
		SO ₄ ²⁻ ppm	%	e ml	e %
300	299,8	0,2	0,06		
200	201,1	1,1	0,55	0,16	0,013
100	101,2	1,2	1,2	0,18	0,04
80	80,2	0,2	0,25	0,13	0,014
60	59,8	0,2	0,3	0,02	0,006
50	50,8	0,8	1,6	0,06	0,006
40	40,8	0,8	2	0,04	0,0018
30	30,2	0,2	0,6	0,13	0,002
25	25,4	0,4	1,6		
20	21,3	1,3	6,5	0,14	0,0014
15	16,3	1,3	7,8		
10	11,5	1,5	1,5		

El error del indicador es despreciable respecto al error en exactitud.

CUADRO N° 23 : Determinación de sulfatos por el método APT: estudio de errores.

N	solución SO ₄ ⁼ ppm	promedio de 9 determ. SO ₄ ⁼ ppm	error del promedio exactitud %	dispersión individual (precisión) $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	coeficiente de variación individual $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$	dispersión de ppm. $\frac{s}{\bar{x}} = \frac{s}{\bar{x}}$	coeficiente variac. promed. $\frac{s}{\bar{x}} \%$
9	240	239,9	0,5	0,80	0,33	0,26	0,11
9	130	129,9	0,76	0,71	0,55	0,23	0,15
9	20	19,7	1,500	0,425	2,12	0,14	0,7

METODO NEFELOMETRICO (25) (26) (27) (28) (29) (30) (33)

Reactivos:

solución de Cl₂Ba, 2H₂O al 5%

solución de Cl₂Ba, 2H₂O al 1%

solución de gelatina 5% libre de sulfatos: se disuelven 50 gra. de gelatina en HCl diluido (900 ml de HCl 0,02N) y se agregan 100 ml de solución de Cl₂Ba al 5%. Se calienta 1 hora a baño maría, agitando de vez en cuando, se enfría y agregan 25 ml de clara de huevo. Se calienta en agua hirviendo media hora, se centrifuga o filtra por algodón y se esteriliza.

solución de goma arábiga al 5%

solución de agar-agar al 1%
glicerina

Técnica:

Se mide con bureta calibrada 50 ml de muestra filtrada y se agregan 5 ml de solución de BaCl₂ al 1% y 5 ml de estabilizantes; se agita y luego de reposar de 5 a 15 minutos se compara con soluciones patrón de sulfato tratadas de igual manera.

Modificaciones:

usar 5 ml de muestra y 5 ml de estabilizante.

Agregar estabilizante antes que el Cl₂Ba

Estabilizantes usados: gelatina 5%, glicerina, goma arábica 5%, agar-agar 1%.

CUADRO N° 24: determinación de sulfatos por el método nefelométrico
soluciones de 30-25-20-10-5-0 ppm

estabilizante naturaleza	volumen ml	agregar primero	agregar después	volumen muestra ml	volumen Cl ₂ Ba 1% ml	dife- rencia	esta- bili- dad min.
gelatina 5%	5	soln. Cl ₂ Ba 1%	gelatina	50	5	nítida	20
gelatina 5%	5	soln. Cl ₂ Ba 1%	gelatina	25	2,5	menor	20
gelatina 5%	5	gelatina	soln Cl ₂ Ba 1%	50	5	nítida	10
glicerina	5	soln Cl ₂ Ba 1%	glicerina	50	5	apreciable	10
glicerina	5	glicerina	soln.Cl ₂ Ba 1%	50	5	apreciable	15
goma arábi- ca 5%	5	soln. Cl ₂ Ba 1%	goma arábica 5%	50	5))) poco apre-	7

sigue cuadro n° 24:

goma arábi- ga 5%	5	g. arábica	soln. Cl2Ba 1%	50	5	ciable	10
agar-agar 1%	5	soln Cl2Ba 1%	agar-agar	50	5	inter- fiere tur- bidas del agar	15
agar-agar 1%	5	agar-agar	soln Cl2Ba 1%	50	5		15

Además se ensayó la preparación de patrones con suspensiones de CO₃Ca y estabilizantes sin llegar a obtener resultados satisfactorios.

DETERMINACION DE NITRATOS.

Método del 2-4-xilen-1-ol (38)

Reactivos:

solución patrón de NO₃K: 1000 ppm NO₃⁻ : secar en es-
tufa NO₃K previa recristalización. Pesar
1,6306 g y disolver en 1 l. de agua bidestilada.
solución 100 ppm NO₃ por dilución de la anterior.
reactivo 2-4-xilen-1-ol : 1 ml de 2-4-xilen-1-ol y 97 ml
de ácido acético glacial (1,0 en peso)
SO₄H₂ 80% en volumen : 4 volúmenes de SO₄H₂ y 1 volu-
men de H₂O
NaOH 2N: 80 g/l
solución de NO₃K 100 ppm N de NO₃: 0,772 g/l NO₃K
aparato de destilación con trampa y refrigerante co-
mún de 40 cms.

.. /

Técnicas:

Medir con bureta calibrada 5 ml de muestra filtrada (menos de 200 μ g de N de NO_3^- , es decir menos de 100 ppm N y menos de 442 ppm NO_3^-). Colocar en un erlenmeier de 250 ml. Agregar 15 ml de ácido sulfúrico al 80% en volumen y 1 ml de solución acética de 2-4-xilenol. Sumergir en erlenmeier media hora en un baño de agua de $35 \pm 3^\circ\text{C}$. Luego se diluye con 50 ml de agua bidestilada y se colocan bolitas de vidrio limpias y se conecta por medio de una trampa a un refrigerante. Se destila recogiendo el destilado en 10 ml de NaOH 2N hasta tener un volumen total de 40 ml. Lavar el refrigerante agregando los líquidos de lavado al destilado, llevar a 50 ml y comparar con los patrones. Los patrones se obtienen aplicando la misma técnica a una solución patrón de NO_3^- (0,772 g/l o sea 100 ppm N) pero al destilar se recoge un volumen total de 50 ml (con los 10 ml de NaOH). Se lava el refrigerante primero con NaOH y después con H_2O , se agregan los líquidos de lavado al destilado y se lleva este a 100 ml. Esta solución tiene el siguiente título: 1 ml = 5 μ g de N de NO_3^-

Los patrones se preparan con: 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2; 2,4; 3; 3,6; y 5 ml de solución patrón; NaOH según la fórmula (10-0,2 x ml de soln. standard) y se lleva a 50 ml con agua bidestilada.

Pueden prepararse patrones inorgánicos más estables usando las soluciones siguientes:
0,5 ml de soln. al 5% de CrO_4K_2 ; 2,5 ml de solución Cl_2Ce al 5% y 7 ml de H_2O en medio fuertemente ácido. A partir de esta solución se preparan patrones individuales para las concentraciones requeridas y se ajustan por comparación con los patrones de NO_3^- [soluciones de nitroxilenol correspondientes].

$$\text{cálculo} = \text{ppm de N de NO}_3^- = \frac{\mu\text{gN de NO}_3^- \text{ del patrón}}{\text{ml muestra}}$$

Interferencias y su eliminación:

Nitritos: se agrega ácido sulfámico

Cloruros: se precipitan agregando 1 ml de solución de sulfato de plata (5 g en 100 ml de SO_4H_2) y se espera 15 minutos antes de comenzar la técnica descrita arriba para la determinación de nitratos.

Las diferencias de concentración de N apreciables varían con la concentración de las muestras, aumentando a medida que aumentan éstas, como puede verse en el cuadro siguiente.

CUADRO N° 25: Determinación de nitratos por el método del 2-4-xilenol.
Menor diferencia apreciable.

en soluciones de ppm N		se aprecian diferencias de ppm N	en soluciones de ppm NO_3^-		se aprecian diferencias de ppm NO_3^-
	a ppm N			a ppm NO_3^-	
0	2	0,2	0	8,84	0,884
2	3,2	0,4	8,84	14,14	1,768
3,2	5	0,6	14,14	22,10	2,652
5	10	1	22,10	44,2	4,42

CUADRO N° 26: Determinación de nitratos por el método del 2-4-xilenol.
Expresión de los resultados en ppm N y ppm NO₃⁻

muestra NO ₃ K ppm N	determinaciones			promedio ppm N	error del promedio exactitud %	muestra ppm NO ₃ ⁻	promedio ppm NO ₃ ⁻
	ppm N	ppm N	ppm N				
0	0	0	0	0	0	0	0
0,2	0,1	0,1	0,2	0,13	130	0,884	0,5346
0,4	0,2	0,4	0,3	0,3	50	1,768	1,326
0,6	0,8	0,6	0,8	0,7	16,6	2,652	3,094
0,8	1,1	0,8	0,9	0,9	12,25	3,536	3,978
1	1,2	1,2	1	1,1	10	4,42	4,86
1,5	1,6	1,5	1,5	1,53	2	6,63	6,74
2	2,2	1,9	2	2	0	8,84	8,84
3	2,8	3,4	3	3,1	3,3	13,26	13,70
4	4	3,7	4,6	4,1	2,5	17,68	18,12
5	5	5	6	5,2	4	22,10	22,98
6	5,5	5,5	6	5,6	6,6	26,52	24,75
7	6,5	6,5	7	6,6	5,7	30,94	29,17

CUADRO N° 27: Determinación de nitratos por el método del 2-4-xilenol.
Estudio de errores.

N	solución NO ₃ K ppm N	promedio de 9 det. NO ₃ K Nppm	error promedio exactitud %	desviac. tipo individual precisión $S_1 = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	coef. de variación individual S _v %	desviac. tipo promedio $S_2 = \frac{S_1}{\bar{x}}$	coeficien- te variac. promedio S _v %
9	1	1,1	10	0,126	0,51	0,04	0,17
9	2	2	0	0,158	0,32	0,05	0,10
9	3	3,03	1	0,119	0,59	0,04	0,19

Método de decoloración del carmín indigo (43) (44) (45)**Reactivos:**

ácido sulfúrico p.a.

solución de NO_3^- ppm NO_3^-

solución de indigo: pesar 1,16 g de carmín indigo (sal tetródica del ácido 5-5' indigotinsulfónico). Disolver en 500 ml de SO_4H_2 20% p/v y 10ml de HCl concentrado. Llevar a 1 l SO_4H_2 20%. 1 ml de solución = 0,1 mg NO_3^- . Verificar periódicamente el título con la solución patrón de NO_3^- .

Técnica:

Medir con pipeta o con bureta calibrada 10 ml de muestra filtrada, colocarla en un erlenmeyer. Agregar 10 ml de ácido sulfúrico p.a. Titular con solución de indigo (valorada) agregando después de 0/ml de solución de indigo 1 ml de ácido sulfúrico. En el punto final aparece un color verdoso que persiste aún después de calentar. Si se gastan más de 10 ml de solución indigo hay que usar menos cantidad de muestra.

Interferencias y su eliminación:Nitritos:

Se oxidan de la siguiente manera: a 10 ml de muestra se agrega un exceso de agua de bromo saturada (2,5 ml equivalen a 10 ml 0,1 N de NO_2^-). Diluir a aproximadamente 80 ml con agua bidestilada, hervir hasta llevar a 10 ml y proceder como en el caso anterior.

CUADRO N° 28: determinación de nitratos por el método de oxidación del ácido carmín indigo.

solución NO ₃ K NO ₃ ⁻ ppm	Determinaciones			promedio NO ₃ ⁻ ppm	Error del promedio exactitud %
	NO ₃ ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm		
1000	1000	996	1000	998,6	0,14
500	496,2	500,5	501,9	499,6	0,1
200	201,5	200	202	201,1	0,55
100	100	99,7	100	99,9	0,1
90	89,8	90	90	89,9	0,1
80	80,5	80	79,9	80,1	0,12
70	71	70	69,8	70,2	0,3
60	60	60,5	59,4	59,6	0,66
50	50,7	49,7	50	50,1	0,2
45	44,9	45	45,1	45	0
40	39,8	40,4	40	40	0
35	35	35,5	35,1	35,2	0,5
30	29,9	30,2	30	30	0
25	25	25	25,4	25,1	0,4
20	20,6	19,9	20	20,1	0,5
15	15,6	15	14,9	15,1	0,6
10	10,6	9,7	10	10,1	1
5	4,9	5,6	5	5,1	2
0	0	0	0	0	0

Hallando el valor $e = 2a - A$ para la cantidad de reactivo usada para el mismo volumen de muestra de concentraciones, b y B respectivamente, siendo $B = 2b$ se obtienen valores que oscilan entre 0 y 0,03, que son despreciables respecto al error en exactitud.

.. /

CUADRO N° 29: determinación de nitratos por el método de oxidación del ácido carmín indigo. Estudio de errores. series de 9 determinaciones.

N	solución NO ₃ ⁻ ppm	promedio NO ₃ ⁻ ppm	error prom. exactitud %	desv. tipo indiv. (precisión) $S_x = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	coef. variac. individual $s\% = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$	desv. tipo del promedio $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	coef. variac. promed. $S_{\bar{x}}\%$
9	1000	999,5	0,05	2,96	0,29	0,99	0,09
9	500	499,3	0,14	2,3	0,15	0,76	0,05
9	100	99,9	0,1	0,57	0,19	0,19	0,06
9	20	20,1	0,5	0,285	0,20	0,09	0,06

CUADRO N° 30: determinación de nitratos por el método de oxidación del ácido carmín indigo en muestras conteniendo nitratos y nitritos, previa oxidación de los nitritos.

muestra		det. de NO ₂ ⁻ m. Ilosva NO ₂ ⁻ ppm	det. de NO ₃ ⁻ - NO ₂ ox. m. oxidación indigo promedio de 3 det. NO ₃ ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ = (NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ OX) NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ ppm	exactitud en error NO ₃ ⁻ ppm %
200	1	1,06	201,34	200,3	0,15
100	1	1,03	101,04	100,01	0,01
80	1	1	81,32	80,32	0,4
50	1	1,03	51,43	50,4	0,8
20	1	1,02	21,06	20,03	0,15
10	1	1	11,24	10,24	2,4
200	2	1,96	202,1	200,14	0,07
100	2	2	102,3	100,3	0,3
80	2	2	82,4	80,4	0,5
50	2	2	52	50	0
20	2	1,8	22,05	20,12	0,6
10	2	2	12,4	10,4	4

Interfieren en la determinación de nitratos por este método todas las sustancias oxidantes y reductoras; además los iones Ca^{++} en concentraciones mayores de 500 ppm, Mn^{++} en concentraciones mayores de 1000 ppm, Fe^{+++} en concentraciones mayores de 340 ppm y Cu^{++} cuando hay más de 5900 ppm interfiere el calor.

A continuación se verá el estudio soluciones con distintos iones presentes en concentraciones conocidas además de nitratos, en las cuales se ha determinado este último.

CUADRO N° 31: determinación de nitratos por el método de oxidación del ácido carmin indigo en soluciones con otros iones de concentración conocida. Estudio de interferencias.

muestra NO_3^- ppm	ión nat.	conoc. ppm	promedio 3 det. NO_3^- ppm	Interfiere
100	H^+	196	100	H^+ no interfiere
100	Na^+	$7,98 \cdot 10^3$	100,1	Na^+ no interfiere
100	K^+	$6,30 \cdot 10^3$	99,9	K^+ no interfiere
100	NH_4^+	$4,55 \cdot 10^3$	100	NH_4^+ no interfiere
100	Ca^{++}	$55,2 \cdot 10^3$	mucho mayor 100	
100	Ca^{++}	$4,6 \cdot 10^2$	mucho mayor 100	
100	Ca^{++}	9,2.10	100	
100	Ca^{++}	550	109	
100	Ca^{++}	500	100,4	Ca^{++} interfiere en conc. mayor que 500 ppm
100	Mg^{++}	$204 \cdot 10^3$	99,5	Mg^{++} no interfiere
100	Mn^{++}	$4,9 \cdot 10^3$	110	
100	Mn^{++}	$11 \cdot 10^3$	100,1	Mn^{++} interf. en conc. mayor que 1000 ppm
100	Fe^{++}	$4,5 \cdot 10^3$	100,2	Fe^{++} no interfiere
100	Fe^{+++}	$4,1 \cdot 10^3$	120	
100	Fe^{+++}	$4,1 \cdot 10^3$	109	

sigua cuadro n° 31

muestra NO ₃ ⁻ ppm	ion nat.	conc. ppm	promedio) det. NO ₃ ⁻ ppm.	interfiere
100	Fe ⁺⁺⁺	3,5.10 ²	105	
100	Fe ⁺⁺⁺	3,4.10 ²	100,1	Fe ⁺⁺⁺ interfiere en conc. mayor que 340 ppm
100	Cu ⁺⁺⁺	6.10 ³		
100	Cu ⁺⁺	5,9.10 ³	100	El color del Cu ⁺⁺ interfiere cuando hay más de 5900 ppm
100	Al ⁺⁺⁺	2,4.10 ³	99,8	Al ⁺⁺⁺ no interfiere
100	Cl ⁻	1,2.10 ⁵	100	Cl no interfiere
100	F ⁻	1,8.10 ⁴	99,9	F ⁻ no interfiere
100	SO ₄ ⁼	4,2.10 ⁶	100,1	SO ₄ ⁼ no interfiere
100	aceta- to	1,10 ⁵	99,6	acetato no interfiere
100	PO ₄ ⁼	8,2.10 ³ 4,1.10 ³	100,8 100,1	PO ₄ ⁼ no interfieren en conc. menor que 4,1.10 ³

I⁻; Br⁻; NO₂⁻; CrO₄⁼; interfieren por ser oxidantes y SO₃⁼ por ser reductor en esas condiciones.

METODO DE LA β-METILUMBELIFERONA (49)

Reactivos:

solución alcohólica de β-metilumbeliferona al 1%

solución de β-metilumbeliferona al 2%

solución de safranina al 0,03%

NaOH 25%

Técnica:

Se mide con microbureta calibrada 0,3 ml de muestra fil-

trada y se coloca en un picnómetro de 10 ml. se agregan 0,6 ml de solución alcohólica de β -metilumbeliferona al 1% se agita y sumerge el picnómetro en un baño de agua hirviendo durante 3 a 5 minutos. Luego se agrega 1 ml de H₂O y se neutraliza con NH₄OH 25% (en todos los tubos de una serie hay que agregar la misma cantidad de NH₄). Enrasar con agua bidestilada, agregar 2 gotas de solución de safranina al 0,03%, comparar.

Modificación:

usar solución alcohólica de β -metilumbeliferona al 2%.

CUADRO N° 32: determinación de nitratos por el método de la metilumbeliferona. Comparación de la intensidad del color obtenido con distintas concentraciones de nitratos.

tubo con NO ₃ ⁻ ppm intensidad color	es	tubo con NO ₃ ⁻ ppm intensidad color
0	menor que	0,25
0,25	menor que	0,50
0,50	igual que	0,75
0,75	menor que	1
1,00	igual que	1,25
1,25	igual que	1,50
1,50	igual que	1,75
1,75	menor que	2
1	menor que	2
2	menor que	3
3	menor que	4
4	menor que	5
5	igual que	6
6	igual que	7
7	igual que	8
8	menor que	9
9	igual que	10

DETERMINACION DE NITRITOSMétodo colorimétrico con ioduro de potasio:**Reactivos:**

ácido acético glacial

IK cristales

almidón soluble al 1%

Técnicas:

Medir con bureta calibrada 50 ml de muestra filtrada, colocar en un tubo nessler, agregar 2 ml de ácido acético y cristales de IK (aproximadamente 50 mg). Reposar 15 minutos y comparar con patrones preparados al mismo tiempo y de igual manera con soluciones patrón de NO_2Na . Puede también ser comparado el color que se produce al agregar a las muestras así tratadas 0,5 ml de solución de almidón soluble al 1%. Si hay nitritos y nitratos calentar después de comparar el color del iodo liberado por los nitritos, agregar ácido sulfúrico y volver a comparar.

Método colorimétrico con ortotolidina:**Reactivos:**

solución de ortotolidina: disolver 1,35 g de diclorhidrato de ortotolidina en 500 ml de agua bidestilada, agregar esta solución agitando constantemente a 50 ml de HCl diluido (150 ml de HCl a 1,18-1,19 y 350 ml de H_2O).

Técnica:

Medir con bureta calibrada 50 ml de muestra filtrada, colocar en un tubo nessler. Agregar 0,5 ml de solución de ortotolidina, reposar 10 minutos y comparar con soluciones patrones de nitritos tratadas de igual manera. Interfiere Cl₂.

CUADRO N° 33: colorimetría de nitritos con IK; con IK y almidón soluble y con ortotolidina.

solución NO ₂ -ppm	con IK y ácido acético	con IK, ácido acético y 0,5 ml almidón soluble	con ortotolidina
50) 30) 20) 10)	diferencia apenas apreciable	no hay diferencia	no hay diferencia
2,5 2	diferencia apenas apreciable		
1	1 igual 0,9	1 igual a 0,9	1 mucho mayor que 0,9
0,9	1 igual 0,9 mayor que 0,8	0,9 mayor que 0,8	0,9 igual a 0,8
0,8	0,8 = 0,7	0,8 igual a 0,7	0,8 igual a 0,7
0,7	0,8 igual a 0,7 mayor 0,6	0,7 igual a 0,6	0,7 igual a 0,6
0,6	0,6 igual a 0,5	0,6 igual a 0,5	0,6 mayor que 0,5
0,5	0,6 igual a 0,5 mayor 0,4	0,5 mayor que 0,4	0,5 igual a 0,4
0,4	0,4 igual a 0,3	0,4 igual a 0,3	0,4 mayor que 0,3
0,3	0,4 igual a 0,3 mayor 0,2	0,3 mayor que 0,2	0,3 igual 0,2
0,2	0,3 mayor 0,2 mayor 0,1	0,2 mayor que 0,1	0,1 mayor que 0,1
0,1	0,1 igual a 0	0,1 mayor que 0	0,1 mayor que 0

CUADRO N° 34: Clorimetría de nitratos y nitritos con IK.

solución		NO ₂ ⁻ ppm	agregando IK y AcH NO ₂ ⁻	calentar enfriar y agre- gar SO ₄ H ₂ NO ₃ ⁻
NO	NO ₃ ⁻ ppm			
1	1	1	No 1 igual NO ₂	No 1 menor que No 2
2	2	1	No 1 igual NO ₂	No 1 menor que No 2
3	1	2	No 3 mayor que NO ₂	No 1 menor que No 3 me- nor que No 2
4	2	2	No 4 igual No 3	No 4 igual No 2
5	0	1	No 5 igual No 2 igual No 1	No 5 menor que No 1 menor que No 3
6	0	2	No 6 igual No 4	No 6 menor que No 6 menor que No 1

Método de Ilosva usando disco y comparador Lovibond**Reactivos:**

solución patrón de NO₂Na 1.000 ppm NO₂⁻ = 1,500 g/l NO₂Na

ácido sulfanílico: pesar 0,5 g de ácido sulfanílico, di-
solver en 30 ml de ácido acético gla-
cial y 120 ml de agua bidestilada,
filtrar.

acetato de ~~na~~naftilamina: pesar 0,1 g de ~~na~~naftilamina,
disolver en 120 ml de agua bidestila-
da hirviendo, agregar 30 ml de ácido
acético glacial, filtrar.

disco Lovibond para nitritos: 0,058 - 18

Nesslerizador Lovibond

...

Técnica:

Medir con bureta calibrada 20 ml de muestra filtrada que contenga de 0,001 a 0,02 ppm NO_2^- , colocar en un tubo de Nessler, agregar 2 ml de solución nóstica de ácido sulfanílico y 2 ml de solución de acetato de α -naftilamina, agitar y reposar 15 minutos. Colocar en el compartimiento derecho del nesslerizador; en el izquierdo se coloca un tubo de Nessler con agua destilada. Comparar a 20°C

CUADRO N° 35a Determinación de nitritos por el método de Ilseva.

muestra NO_2^- ppm	determinaciones		NO_2^- ppm	promedio NO_2^- ppm
	NO_2^- ppm	NO_2^- ppm		
0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
0,016	0,016	0,017	0,016	0,0163
0,012	0,014	0,012	0,012	0,0121
0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
0,008	0,008	0,009	0,008	0,0083
0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0	0	0	0	0

.. /

Método colorimétrico del hilo con reactivo de Griess (52) (53) (54)
(55) (56) (58) (59) (61).-

Reactivos:

solución patrón de NO_2Na 1.000 ppm ; 1,500 g/l NO_2Na .

Agregar 1 g de CO_3K_2 . Titular periódica-
mente con permanganato.

soluciones de NO_2Na 1 y 2 ppm: se preparan por dilu-
ción de la anterior en el momento de usarse.

Reactivo de Griess (59) : 1) pesar 0,1 g de ~~1~~naftilamina
incolora, disolver en 75 ml de agua destilada
hirviendo. Filtrar si es necesario. Agregar
30 ml de ácido acético glacial. Filtrar.

2) pesar 0,5 g de ácido sulfanílico, disolver
en 70 ml de agua destilada y 30 ml de ácido
acético glacial. Mezclar las dos soluciones.

Reactivo de Griess al $\frac{1}{2}$: diluir el reactivo anterior
con igual volumen de ácido acético al 30%

Reactivo de Griess al $\frac{1}{3}$: diluir el reactivo anterior
con doble volumen de ácido acético al 30%

Reactivo de Griess al $\frac{1}{4}$: diluir el reactivo anterior
con triple volumen de ácido acético al 30%

Reactivo de Griess al $\frac{1}{5}$: diluir el reactivo anterior
con cuádruple volumen de ácido acético al 30%

Reactivo de Griess al $\frac{1}{6}$: diluir el reactivo anterior
con 5 veces el volumen de ácido acético al 30%

CIH

.. /

SO_4H_2 0,1N

ácido acético glacial

ácido acético 30%

H_2O_2 10 volúmenes

solución patrón de NO_3K 1000 ppm NO_3^- : 0,1630 g NO_3K /100 ml
 H_2O . Agregar 0,1g de CO_3K_2

soluciones 100 y ppm NO_3^- : se preparan por dilución de la anterior en el momento de usarse.

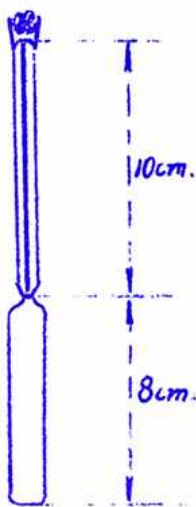
solución de ClO_2Na aproximadamente 3%

solución de ClO_2Na aproximadamente 0,012%

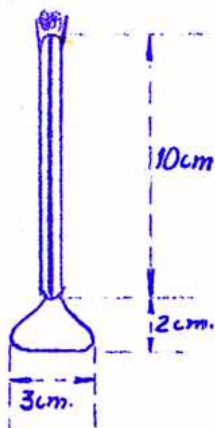
solución de Fe^{+++} 100 ppm

APARATOS:

Aparato n° 1: Capilar de diámetro interior 1 mm. longitud 10 cm., punta esmerilada. Pared interior del capilar siliconizada. La punta esmerilada del capilar calza en la boca esmerilada de un tubo de ensayo de 1 cm. de diámetro y 8 cm. de longitud. En la parte superior del capilar se coloca un filtro formado por un tubo de plástico tapado con un algodón embebido en solución saturada de carbonato de sodio.



Aparato n° 2: Capilar y filtro iguales a los del aparato n° 1. En lugar del tubo de ensayo se utiliza un erlenmeier de 3 cm. de diámetro de la base y 2 cm. de altura, con boca esmerilada.



hilo de seda natural.

Técnicas:

Se humedece el hilo de seda con el reactivo de Griess dejándolo en contacto, seguidamente se lo introduce rápidamente en el capilar silicónico. El tiempo que el hilo está expuesto a la atmósfera debe ser mínimo. Se coloca el filtro en la parte superior del capilar. Se toma un volumen de muestra medido con pipeta calibrada (1 a 3 ml) y se introduce en el tubo de ensayo u erlenmeyer. Se acidifica y se tapa con el capilar; el cierre debe ser perfecto. Se hace un ensayo paralelo con soluciones patrón de nitrito de sodio de concentraciones conocidas y semejantes a las de la muestra. Se deja reposar 24 horas y se compara.

Ensayos preliminares semicuantitativos nos permitieron establecer las siguientes conclusiones respecto a las condiciones en que deben realizarse las determinaciones:

Capilares de diámetro interior inferior a 1 mm. no son convenientes pues se forman gotas de reactivo en sus paredes, en cambio los de diámetro interior superior a 1 mm. permiten un pasaje muy rápido de gas lo que tampoco conviene. La longitud del hilo, y por lo tanto del capilar a usar es aproximadamente 10 cm. El hilo debe ser de seda natural. El algodón mercerizado produce coloración con el reactivo. El tiempo requerido para la máxima coloración es de 24 horas. Con intervalos mucho mayores se produce decoloración. La comparación debe efectuarse inmediatamente después de retirado el hilo del capilar, pues se decolora al aire.

...

En estas condiciones el hilo se colorea, con intensidad y longitud de coloración dependiente de la cantidad de nitritos en la muestra; el color es más intenso en el extremo más cercano al recipiente que la contiene.

Para comparar los resultados expresamos la longitud de cada coloración en cm., la primera tomada desde la punta 0cm, y las siguientes desde la terminación del color anterior a cm (medidos desde la punta).

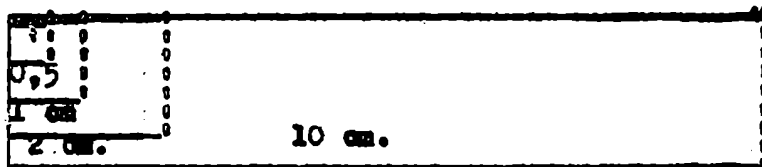
Ej:

bordó 0,5 cm.

rosa fuerte a 1 cm

rosa a 2 cm

rosa muy pálido a 10 cm.



Los resultados promedios obtenidos fueron los siguientes:

CUADRO N° 36: Aparato n° 1 : reactivo de Griess: acidificar con OH_2 vol. total 1 ml.-

NO_2^-	Bordó a cm.	rosa fuerte a cm.	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa muy pálido a cm.
0	-	-	-	-	-
0,05	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	0,2	-
0,2	0,2	-	1	-	10
0,3	0,3	-	1	-	10
0,4	0,4	-	1	-	10
0,5	0,5	1	2	-	10
0,6	0,56	1,5	2,3	-	10
0,7	0,7	1,5	3	-	10
0,8	0,75	2,1	3	-	10
0,9	1	2,7	3,3	-	10

sigue cuadro N° 36:

1,0	1	3	3,5	-	10
2,0	2	3	6	-	10

CUADRO N° 37: Aparato n° 1; Reactivo de Griess al 1/3; HCl; Vol. total 1 ml

NO ₂ ⁻ γ	bordó a cm	rosa fuerte a cm	rosa a cm	rosa pálido a cm.	rosa muy pá- lido a cm.
0	-	-	-	-	-
0,05	-	-	-	-	-
0,1	-	0,1	-	-	10
0,2	-	0,2	-	-	10
0,4	-	0,36	-	1,5	10
0,6	-	0,56	1,6	1,6	10
0,8	0,76	-	1,8	-	10
1,0	1	-	2	-	10
1,2	1,2	-	2,5	-	10
1,5	1,5	-	3,5	-	10
2	2,2	-	5	-	10
3	3,1	-	6	10	-

CUADRO N° 38: Aparato n° 1; Reactivo de Griess al 1/3; HCl, vol. total 1 ml.

NO ₂ ⁻ γ	bordó a cm	rosa fuerte a cm	rosa a cm	rosa pálido a cm.	rosa muy pá- lido a cm.
0	-	-	-	-	-
0,05	-	-	-	0,1	-
0,1	-	0,2	-	-	-
0,2	-	0,2	-	-	-

sigue
...

tabla cuadro n° 38:

0,4	-	0,4	-	-	-
0,6	-	0,56	-	2	-
0,8	-	0,8	-	2	-
1,0	-	1	-	2	-
1,2	-	1,2	-	2,5	-
1,4	-	1,4	-	3	-
1,6	-	1,6	-	5	-
2	-	2	-	6	-

CUADRO N° 39: Aparato n° 1; Reactivo de Griess al 1; HCl, vol. total 1 ml

NO_2^- γ	rosa fuerte a cm	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa muy pálido a cm.
0	-	-	-	-
0,05	-	-	0,5	-
0,1	-	0,2	1	-
0,2	-	0,4	2	-
0,3	-	0,6	3	-
0,4	-	0,8	4	-
0,5	-	1	4,5	-
0,6	-	1,2	5	-
0,7	-	1,4	6	-
0,8	-	1,6	6	-
0,9	-	1,8	6,5	-
1,0	1	2	7	-
2,0	2	9	10	-

CUADRO N° 40: Determinación de Nitritos. Aparato n° 1.-

Reactivo de Griess al 1/5 y 1/6 ; HCl; vol. total 1 ml

NO ₂ ⁻ γ	Reactivo de Griess al 1/5		Reactivo de Griess al 1/6	
	rosa pálido a cm.	rosa muy pálido a cm.	rosa pálido a cm.	rosa muy pálido a cm.
0	-	-	-	-
0,05	-	-	-	-
0,1	0,0	-	-	-
0,2	0,2	-	-	-
0,3	0,2	-	-	0,2
0,4	0,2	-	-	0,3
0,5	0,4	-	-	0,4
0,6	0,5	-	-	0,5
0,7	0,6	-	-	0,5
0,8	0,6	-	-	0,6
0,9	0,6	-	-	0,6
1	0,7	-	-	0,8
2	1	-	-	1

CUADRO N° 41: Determinación de Nitritos. Aparato N° 1. Reactivo de Griess al 1/6; volumen total 1 ml

NO ₂ ⁻ γ	HCl		SO ₄ H ₂ 0,1N		CH ₃ COOH	
	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa a cm.	rosa pálido a cm.
0	-	-	-	-	-	-
0,01	-	0, -0,2	-	0, -0,2	-	0, -0,2
0,02	-	0,1-0,3	-	0,1-0,3	-	0,1-0,3
0,03	-	0,2-0,4	-	0,2-0,4	-	0,2-0,4
0,04	-	0,3-0,5	-	0,3-0,5	-	0,3-0,5
0,05	-	0,4-0,6	-	0,4-0,6	-	0,4-0,6
0,06	-	0,5-0,7	-	0,5-0,7	-	0,5-0,7
0,07	-	0,6-0,8	-	0,6-0,8	-	0,6-0,8
0,08	-	0,7-0,9	-	0,7-0,9	-	0,7-0,9
0,09	-	0,8-1	-	0,8-1	-	0,8-1

sigue

sigue cuadro n° 41

NO ₂ γ	HCl		SO ₄ H ₂ 0,1N		CH ₃ COOH	
	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa a cm.	rosa pálido a cm.	rosa a cm.	rosa pálido a cm.
0,1	0,2	1	0,2	1	0,2	1
0,2	0,4	2	0,4	2	0,4	2
0,3	0,6	3	0,6	3	0,6	3
0,4	0,8	4	0,8	4	0,8	4
0,5	1	4,5	1	4,8	1	4,5
0,6	1,2	5	1,2	5,5	1,2	5
0,7	1,4	6	1,4	6	1,4	6
0,8	1,6	6	1,6	6	1,6	6,5
0,9	1,8	6,5	1,8	7	1,8	7
1	2	7	2	7,5	2	8

**CUADRO N° 42: Determinación de NO₂⁻. Aparato n° 2; Reactivo de Griess
1/4 SO₄H₂ 0,1 N; volumen total 1 ml**

NO ₂ ⁻ γ	rosa a cm.	rosa pálido a cm.
0	-	-
0,01	-	0 -0,2
0,02	-	0,1-0,3
0,03	-	0,2-0,4
0,04	-	0,3-0,5
0,05	-	0,4-0,6
0,06	-	0,5-0,7
0,07	-	0,6-0,8
0,08	-	0,7-0,9
0,09	-	0,8-1
0,1	0,2	0,9-1,1
0,11	0,2	1 -1,2
0,12	0,2	1,1-1,3
0,13	0,2	1,2-1,4
0,14	0,3	1,3-1,5
0,15	0,3	1,4-1,6
0,2	0,4	2

CUADRO N° 43: Determinación de nitritos. Aparato n° 2. Reactivo de Griess A. Influencia del volumen de la muestra.

NO ₂ ⁻ γ	volumen de la muestra ml	concentración γ/ml	rosa a cm.	rosa pálido a cm.
0,01	1	0,01	-	0 -0,2
0,01	2	0,005	-	0 -0,1
0,01	3	0,003	-	0
0,02	1	0,02	-	0,1-0,3
0,02	2	0,01	-	0,1-0,3
0,02	3	0,006	-	0,1-0,2
0,03	1	0,03	-	0,2-0,4
0,03	2	0,015	-	0,2-0,4
0,03	3	0,01	-	0,2-0,3
0,04	1	0,04	-	0,3-0,5
0,04	2	0,02	-	0,3-0,5
0,04	3	0,013	-	0,3-0,5
0,05	1	0,05	-	0,4-0,6
0,05	2	0,025	-	0,4-0,6
0,05	3	0,016	-	0,4-0,6

Fuimos observar que existe una relación definida entre la concentración de nitritos en la muestra y la longitud e intensidad de coloración del hilo, si la experiencia se realiza en condiciones determinadas. En nuestras condiciones experimentales, es decir, usando el reactivo en la siguiente concentración: 0,025 g de *n*-naftilamina y 0,125 g de ácido sulfanílico en 205 ml de ácido acético al 30%; con hilo de seda natural de 10 cm. de longitud, colocado en un capilar de la misma longitud, de 1 mm de diámetro interior, siliconizado, utilizando 1 a 3 ml de muestra, acidificando esta con 3 gotas de SO₄H₂ 0,1N, y comparan-

do a las 24 horas; establecimos la siguiente escala:

Cantidad mínima que puede apreciarse: $L_1 = 0,01$

Concentración mínima : $0,005\%$ / ml L.C. = $\frac{0,01}{2 \times 10^6} = 5 \times 10^{-9}$

De $0,01\%$ a $0,1\%$ la coloración es rosa pálido correspondiendo 1 mm por $\%$.

La menor diferencia apreciable entre 2 cantidades de nitritos es de $0,02\%$

De $0,1\%$ a $0,4\%$ aumenta en igual forma la coloración rosa pálido y además a $0,1\%$ corresponden 0,2 mm. de rosa. De $0,4\%$ a 1% sigue la relación lineal entre concentración y colorrosa, no así la de rosa pálido. Ya no pueden apreciarse diferencias de $0,02\%$.

No pueden determinarse en forma cuantitativa cantidades mayores de 1%

En estas condiciones procedimos a estudiar el efecto de la presencia de nitratos, cloro, oxígeno e ion férrico.

CUADRO N° 44: Efecto de Fe^{+++} , NO_3^- , Cl_2 , y O_2 sobre el reactivo de Griess.

solución		Reacción con el reactivo de Griess	
Natura- leza	concen- tración $\%$	Acidificando con HCl	Acidificando con SO_4H_2 0,1N
		NEGATIVA	NEGATIVA
NO_3^-	0,5	"	"
NO_3^-	1	"	"
NO_3^-	10	"	"
NO_3^-	50	"	"
NO_3^-	100	"	"
ClO_2Na	1	"	"
ClO_2Na	10	"	"
ClO_2Na	300	"	"
ClO_2Na	600	"	"
ClO_2Na	1000	"	"

Sigue..

sigue cuadro n° 44

Fe ⁺⁺⁺	10	"	"
Fe ⁺⁺⁺	90	"	"
Fe ⁺⁺⁺	100	"	"
Fe ⁺⁺⁺	200	"	"
H2O2 10 vol	0,01 a 0,05 ml	"	"

CUADRO N° 45: Determinación de nitritos por el método del hilo en presencia de nitratos. Reactivo de Griess 1/4. vol. total 1 ml; SO4H2 0,1N

solución		obtenido
NO3 ⁻ γ	NO2 ⁻ δ	NO2 ⁻ γ
5	0	0
5	0,02	0,01 a 0,03
5	0,04	0,03 a 0,05
5	0,06	0,05 a 0,07
5	0,08	0,07 a 0,09
5	0,1	0,1
5	0,2	0,2
5	0,3	0,3
5	0,4	0,38
5	0,5	0,5
10	0,01	0 a 0,02
10	0,05	0,04 a 0,06
10	0,1	0,1
10	0,5	0,5
10	1	1

...

50	0,01	0,- a 0,02
50	0,05	0,04 a 0,06
50	0,1	0,1
50	0,5	0,5
50	1	1
100	0,01	0 a 0,02
100	0,05	0,04 a 0,06
100	0,1	0,09
100	0,5	0,5
100	1	0,9

CUADRO N° 46: Determinación de NO_2^- por el método del hilo en presencia de Fe^{+++}

solucion		obtenido
Fe^{+++} γ	NO_2^- γ	NO_2^- γ
10	0	0
10	0,01	0 a 0,02
10	0,1	0,1
20	0	0
20	0,01	0 a 0,02
20	0,1	0,096
30	0,01	0 a 0,02
30	0,05	0,04 a 0,06
30	0,1	0,093
50	0,01	0 a 0,02
50	0,2	0,2
100	0,02	0 a 0,02
100	0,5	0,5

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Determinación de sulfatos:

El método gravimétrico (5) (1) (25) (6) es el de referencia. Es el más exacto para valores mayores de 10 ppm SO_4^{2-} . El error en exactitud oscila entre $\pm 0\%$ y $0,5\%$ (cuadro n° 1). Es un método largo, debido a la digestión de por lo menos 2 horas (hasta 24 horas para pequeñas concentraciones de SO_4^{2-}). Además, el lavado del precipitado presenta dificultades debido a la fuerte absorción de los iones Cl^- y Ba^{++} . Debe usarse este método cuando no alcanza la exactitud que puede alcanzarse con otros métodos de ejecución más rápida y fácil. Prácticamente no tiene interferencias.

El método de la bencidina (1) (6) (9) es más rápido que el método anterior, pero su exactitud es mucho menor. Se ensayaron dos técnicas. La primera de ellas compensa el error debido a la solubilidad del sulfato de bencidina lavando este precipitado con agua saturada con sulfato de bencidina (cuadro n° 2); se obtuvieron resultados altos con un error en exactitud del orden del 10% para concentraciones de sulfato mayores de 200 ppm, error que disminuye cuando la concentración de los sulfatos tiende a 100 ppm. La segunda técnica lava directamente con agua bidestilada (cuadro n° 3); da resultados bajos con un error en exactitud del orden de -3% , es decir, el error es menor que con la primera técnica. No es un método aconsejable.

El método volumétrico de la tetrahidroquinona (1)(11)(13)
 (14)(15)(16) presenta gran interés por su sencillez y rapidez de ejecución; no hay digestiones ni filtraciones largas. Por ello, estudiamos la influencia de varios factores, pH, concentración sulfato, concentración del indicador, temperatura, naturaleza y cantidad de alcohol, y luego hicimos un estudio de errores, para las condiciones más favorables. Utilizando la técnica del Laboratorio Permutit, pH mayor que 7 (cuadro n° 4), se obtuvo un error en exactitud de 0% para 1000 ppm SO_4^{2-} que aumenta cuando disminuye la concentración de SO_4^{2-} llegando a 20% para 90 ppm. Como puede verse en el cuadro n° 5, el aumento de temperatura sólo disminuye la exactitud del método. Variando el pH se observa (cuadros n° 6 y 7) que el pH óptimo, en ausencia de fosfatos es 5,1 (regulador ácido bórico). La cantidad de alcohol agregada para acelerar la precipitación del sulfato de bario, no influye mayormente (cuadro n° 8), resultando más conveniente el uso de alcohol etílico que el isopropílico (cuadro n° 9). Se puede usar 0,1 g ó 0,2 g de indicador (THQ + CLK) sin mayores diferencias (cuadro n° 10). El error del indicador es despreciable respecto al error en exactitud del método (cuadro n° 11). Este método puede aplicarse de 1000 a 100 ppm de SO_4^{2-} con un error en exactitud $\epsilon\%$ 1; error en precisión $s_{\bar{x}}$ 1,70 y coeficiente de variación $s_{\bar{x}}\%$ 0,16 (cuadro n° 12). Las principales interferencias son sulfitos y fosfatos; la primera se elimina por ebullición previa de la muestra con ácido y la segunda trabajando a pH menor que 5 (cuadro n° 13).

Se han ensayado varias técnicas para el método volumétrico del cromato. Primeramente se aplicó la técnica del Einheitsverfahren der Wasserversuchung (8). Es larga y complicada, involucrando precipitación, digestión ($\frac{1}{2}$ hora), llevado a volumen, filtración y titulación. Se obtuvo un error en exactitud de -10% para concentraciones de 100 a 1000 ppm SO_4^{2-} , error que disminuye al orden de -3% para SO_4^{2-} entre 80 y 50 ppm, para luego volver a aumentar a medida que disminuye la concentración de sulfatos (cuadro n° 14). Precipitando y digiriendo el sulfato de bario en caliente, el error es mayor, como puede apreciarse en el cuadro n° 15. Los ensayos tendientes a simplificar y abreviar el método, usando un volumen de muestra menor y filtrando por tubo de Barber con algodón, o con amianto, no dieron resultados satisfactorios (cuadro n° 16). Disminuye aún más la exactitud.

Con la técnica propuesta por Ohlmüller - Spitta (10) se obtuvieron valores más próximos al valor "verdadero", siendo el error en exactitud del orden de -5% para concentraciones de sulfatos entre 100 y 1000 ppm (cuadro n° 17).

Finalmente, se estudió la técnica propuesta por E.C. Cantino (32). El autor emplea para titular solución $S_{2O_3} = 0,1724N$, pero se han obtenido resultados similares empleando $S_{2O_3} = 0,2N$. La relación entre ml $S_{2O_3}^{2-}$ gastados y mg SO_4^{2-} en la muestra es empírica (menor que la estequiométrica) y, por lo tanto, el cálculo que se hace por representación gráfica, trazando una curva de calibración, que se obtiene aplicando el método a soluciones patrón de sulfato de distintas concentraciones.

...

Desde 150 a 700 ppm SO_4^{2-} , el error en exactitud es del orden de $\approx 6\%$.

El método volumétrico del versenato (AEDT) es el usado actualmente por Obras Sanitarias de la Nación (17) (18). Se aplica a soluciones conteniendo entre 5 y 300 ppm SO_4^{2-} . Requiere determinaciones previas de alcalinidad y dureza sobre un volumen aparte de muestra. El primer dato se necesita para saber la cantidad de ácido que hay que agregar para eliminar los carbonatos, que interfieren en la determinación. La dureza se determina por titulación de las sales de Ca y Mg con versenato, en presencia de Eriochrome Black T y, por lo tanto, su valor debe ser descontado del valor total de ml versenato, usados al titular el exceso de Ba en la determinación de sulfatos. Además, como el Ba no da un viraje neta, se agrega una cantidad de Mg conocida y se retitula, obteniendo así un punto final nítido. Por supuesto que debe tenerse en cuenta el Mg agregado al hacer el cálculo.

Para regular el pH se emplea $\text{ClNH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$. Para soluciones de 25 a 300 ppm SO_4^{2-} se obtuvo un error en exactitud $\leq 1,6\%$ (cuadro n° 20). Para concentraciones de SO_4^{2-} mayores de 300 ppm, se obtuvieron resultados bajos, aún si después de precipitar el sulfato de bario se mantiene un ebullición 10 minutos o digiere a baño maría. Tampoco se mejora la situación separando el precipitado por filtración, (cuadro n° 21).

El cuadro n° 22 nos indica que el error del indicador es despreciable respecto al error en exactitud del método. El estudio de errores efectuado sobre series de 9 determinaciones, para concentraciones de SO_4^{2-} de 20 a 240 ppm (cuadro n° 23), nos muestra que el error en exactitud es $\leq 1,5\%$, correspondiendo el valor mayor a la menor concentración de sulfatos. Los errores en precisión son $s_1 \leq 0,8$; $s_2 \leq 0,26$ siendo s menor para concentraciones mayores

En cambio $s_1\%$ y $s_2\%$ disminuyen en razón inversa a la concentración, siendo sus valores máximos $s_1\% \leq 2,12\%$ $s_2\% \leq 0,7\%$.

Si bien la precisión de este método es mayor que la del método THQ, este último es más sencillo, por lo cual se recomienda emplearlo para $SO_4^{=}$ de 100 a 1000 ppm, usando el método AEDT para concentraciones de $SO_4^{=}$ menores a 100 ppm.

Los ensayos efectuados para hallar un método nefelométrico (25)(26)(27)(30)(31) con comparación visual, no tuvieron resultados satisfactorios (cuadro N° 24). Las sustancias propuestas para estabilizar las suspensiones de sulfato de bario fueron gelatina al 5%, glicerina, goma arábiga al 5% y agar agar 1%. La estabilidad máxima (20 minutos) se obtuvo usando gelatina. El agar agar es contraproducente, no permite la comparación.

La inestabilidad de las suspensiones de $SO_4^{=}$ nos ha llevado a ensayar la preparación de suspensiones patrón más estables, utilizando suspensiones de Co_3Ca . El resultado fué negativo. De ahí que la única posibilidad hallada para tener patrones para efectuar la comparación, fué la preparación de soluciones patrón de $SO_4^{=}$ de distintas concentraciones, que deben ser tratadas al mismo tiempo y en igual forma que la muestra. La menor diferencia apreciable visualmente es 5 ppm $SO_4^{=}$.

Determinación de nitratos:

La determinación colorimétrica con 2-4-xilen-1-ol (38) es larga y complicada, ya que involucra una nitración y una destilación con arrastre por vapor de agua. Ambos requieren cuidados especiales en la nitración por medio muy frío y la temperatura ($35^{\pm} 3^{\circ}C$) y en

la destilación de la temperatura, el cierre y limpieza perfectos del aparato, etc. El método lleva 45 minutos a 1 hora. Pueden hacerse 2 a 3 destilaciones por hora con cada aparato (15 minutos destilación, enfriar, lavar refrigerante, armar aparato tarda 20 a 30 minutos en total). La comparación se puede hacer con patrones de nitro-compuesto de título conocido (solución de nitrato patrón tratada en igual forma que la muestra), los cuales deben ser renovados cada cuatro horas. También pueden usarse patrones inorgánicos preparados con cromato de potasio y cloruro de cobalto.

Si bien estas soluciones obedecen la ley de Beer, es aconsejable preparar patrones individuales para cada concentración de N requerida y ajustar con color por comparación con los patrones de nitro compuesto correspondientes. Cada vez que se prepara el reactivo de xilenol, deben hacerse los patrones de nitro compuesto como soluciones de nitrato, modificando los patrones inorgánicos si fuera necesario, pues el color producido por distintos lotes de 2-4-xilenol pueden presentar diferencias entre sí. También existen discos Lovibond de 2 $\%$ a 25 $\%$ N de NO_3^- para efectuar la comparación. Las diferencias de concentración de N de NO_3^- apreciables, varían con la concentración de éste en la muestra, aumentando a medida que se aumenta ésta (cuadro n° 25). De 0 a 2 ppm N se aprecian diferencias de 0,2 ppm N, en cambio de 5 a 10 ppm N solo pueden apreciarse diferencias de 1 ppm N. La exactitud aumenta con la concentración (cuadros n° 26 y 27). La precisión es aproximadamente constante de 1 a 3 ppm N, siendo $s_1 = 0,158$; $s_2 = 0,52$; $s_1\% = 0,19$ $s_2\% \leq 0,19$ para $e\% \leq 10\%$ (cuadro n° 27). Si la muestra contiene más

de 5 ppm N de NO_3^- , es conveniente diluirla, lo que es indispensable para concentraciones mayores de 10 ppm N (44,2 ppm NO_3^-). La interferencia de nitritos se elimina por agregado de ácido sulfámico y los cloruros por precipitación con sulfato de plata. Para evitar la destilación, basándose en un método descrito por Hartbey A.M y Asay H.I. (43) se trató de hacer una colorimetría directa (sin destilar) del 5-nitro-2-4-xilenol. Se usa medio ácido 6:3:1: : SO_4H_2 : H_2O : AcOH , que se consigue de la siguiente manera: 8 ml de mezola ácida (3 vol. ácido sulfúrico y 1 vol agua), 1 ml de reactivo xilenol (1% en peso en AcOH) y 1 ml de muestra. No fué posible hacer la comparación colorimétrica directa, pues el nitro compuesto es insoluble en medio ácido se requirieron cantidades muy grandes de HONa para alcalinizar sólo una parte alícuota, siendo la reacción muy violenta. Los autores emplean comparación espectrométrica.

El método colorimétrico basado en la decoloración del carmin indigo (44)(45) (sal disódica del ácido indigotinsulfónico) por el nitrato en medio fuertemente ácido es rápido, sencillo y exacto. Lo utilizan la British Pharmacopoeia y Analab Standards. Se obtuvieron excelentes resultados para nitratos de 5 a 1000 ppm (cuadro N° 28). De 15 a 1000 ppm NO_3^- el error en exactitud es menor de 0,6%. Para valores entre 5 y 15 ppm es $\leq 2\%$. El estudio de errores realizado para valores entre 20 y 1000 ppm nos da los siguientes datos: $s_1 \leq 2,96$, $s_2 \leq 0,99$, $s_1\% \leq 0,29$, $s_2\% \leq 0,09$; disminuyendo estos valores con la concentración (cuadro n° 29). Para mezclas de nitratos y nitritos se elimina la interferencia de los primeros, oxidándolos con agua de bromo, determinándolos junto con los nitratos y descontando luego su valor obtenido en una determinación aparte por el método de Illosva (cuadro n° 30).

Para soluciones con 20 a 1000 ppm NO_3^- y 0 - 2 ppm NO_2^- , el error en exactitud en la determinación de los primeros es de $\leq 0,8\%$. Interfieren en este método de determinación de nitratos todos los agentes reductores y oxidantes; además de los siguientes iones $\text{Ca}^{++} > 500$ ppm; $\text{Mn}^{++} > 1000$ ppm; $\text{Fe}^{+++} > 340$ ppm; $\text{Cu}^{++} > 5900$ ppm (cuadro N° 31). El método es muy recomendable, siendo su técnica muy sencilla. Unicamente hay que tomar las precauciones y los cuidados necesarios, por trabajar en medio muy ácido (SO_4H_2).

El método de la β -metil umbiliferona fué propuesto por Vasil'ev Dukhino-va (49). El reactivo da un compuesto amarillo con los nitratos en solución alcalina. La comparación visual es muy difícil, por los fuertes reflejos violáceos que presenta la solución, que persisten aún si se agrega solución de safranina, con la cual el compuesto se torna rosa. Dichos reflejos dificultan la comparación y los resultados son dudosos. Se observan diferencias de 0,25 ppm NO_3^- para concentraciones de 0 a 1 ppm NO_3^- ; y diferencias de 1 ppm NO_3^- entre 1 y 5 ppm NO_3^- . No es un método ni exacto ni preciso, y, por lo tanto, no se recomienda.

Determinación de nitritos:

La colorimetría con ioduro de potasio en medio acético puede aplicarse cuando no hay otros oxidantes en la muestra (ej. $\text{Cl}_2, \text{Fe}^{+++}$), Puede compararse directamente el color del iodo liberado o si no el color azul que se obtiene al agregar 0,5 ml de solución de almidón soluble al 1% (cuadro n° 33). La menor diferencia apreciable es de 0,2 ppm NO_2^- y el rango en que puede efectuarse es de 0-2 ppm NO_2^- . No es un método exacto. Para mezclas de nitritos y nitratos puede liberarse iodo por oxidación por los nitritos en medio acético, luego calentar

y agregar ácido sulfúrico para determinar así los nitratos, (cuadro n° 34). Es un método muy rudimentario. Puede hacerse también la colorimetría con ortotolidina que da los mismos resultados que con ioduro.

Dan resultados muy satisfactorios los métodos colorimétricos con el reactivo de Griess-Ilosva (52)(53)(54)(55)(56)(57)(58)(59)(60)(61)(62), que son muy exactos y sensibles para pequeñas cantidades de nitritos, como las que se encuentran en el agua y en el aire. No interfieren Fe^{+++} , Cl_2 y otros oxidantes. Si el agua es límpida, y se dispone de gran cantidad de muestra, y en el laboratorio hay un comparador con el disco correspondiente, es excelente el método de comparación directa (en solución) pudiendo determinarse concentraciones de $0,05\% - 1\%$ (cuadro n° 35), que para muestras de 50 ml corresponden a $0,001 - 0,02$ ppm NO_2^- . Para muestras más concentradas, hay que efectuar una dilución previa a la determinación, que debe ser tomada en cuenta al efectuar los cálculos. El error en exactitud de este método es $\pm 0,4\%$.

EL METODO COLORIMETRICO SOBRE HILO propuesto por nosotros para la determinación de nitritos en aguas, se basa en el siguiente principio:

El ácido nitroso reacciona con las aminas aromáticas en solución acética dando colorantes azoicos. El reactivo usado se compone de ácido sulfanílico y \leftarrow naftilamina en solución acética (F. Griess-Ilosva) (59), que da un color rojo con el ácido nitroso, cuya intensidad depende de la concentración de los nitritos en la muestra.

tra. Se coloca un hilo humedecido con el mencionado reactivo en un tubo capilar siliconizado y se lo somete a los gases desprendidos por la muestra acidificada. En su parte superior hay que colocar un filtro compuesto por un tubo conteniendo un algodón embebido en solución saturada de carbonato de sodio o de potasio, que, si bien permite la libre circulación de los gases, impiden que penetren los nitritos del ambiente. El capilar debe cerrar herméticamente el recipiente (tubo de ensayo o erlenmeyer de boca esmerilada). El tiempo necesario para obtener la coloración completa es de 20 a 24 horas, en un lapso mayor el hilo vuelve a decolorarse, tornándose amarillento. Por calentamiento no puede abreviarse el tiempo requerido, obteniéndose resultados contradictorios. La observación debe hacerse inmediatamente después de retirarse el hilo del capilar, ya que en contacto con la atmósfera se decolora rápidamente.

En las condiciones establecidas por estos ensayos preliminares se realizaron experiencias, utilizando el reactivo propuesto por G. Charlot (59).

En estas condiciones, se encontró que se obtiene una coloración muy intensa en la punta más cercana a la solución coloreándose además en menor grado el hilo en toda su extensión. No puede apreciarse menos de 0,1% y no hay relación definida entre longitud de hilo coloreada y concentración de nitritos en la muestra (cuadro n° 36). Procedimos entonces a diluir el reactivo (cuadros n° 37, 38, 39 y 40), encontrando que la concentración óptima es 1/4 de la original (cuadro n° 39) es decir, 0,125 g de ácido sulfanílico y 0,025 g.

de α -naftilamina en 205 ml de ácido acético al 30%. Puede determinarse de 0,01% a 1% NO_2^- (cuadro n° 39). Se estudió la influencia del ácido usado, obteniéndose resultados semejantes usando HCl , CH_3COOH y SO_4H_2 0,1 N (cuadro n° 41). Si la muestra se coloca en un erlenmeyer en lugar de un tubo de ensayo, existe mayor superficie y volumen. Así podemos usar hasta 3 ml de muestra, pudiendo en este caso determinarse la presencia de 0,005 %/ml (cuadros n° 42 y 43).

Se encontró, que en condiciones experimentales definidas, la longitud e intensidad de coloración del hilo está en relación lineal con la concentración de nitritos en la muestra. Por lo tanto, usando el mismo reactivo, en iguales condiciones experimentales, un mismo operador puede establecer una escala, con lo cual no es necesario hacer para cada determinación el ensayo paralelo con soluciones standard de nitritos. La escala debe ser verificada periódicamente. No interfieren en la determinación la presencia de nitratos (100 ppm) Fe^{+++} (100 ppm) O_2 ; ClO_2 (1000 ppm) Cl_2 , (cuadros n° 44, 45 y 46).

Este método se recomienda por su sencillez y especificidad, sobre todo, para la determinación de nitritos en aguas turbias y/o de gran contenido de Fe^{+++} y Cl_2 .

CONCLUSIONES

Para determinar sulfatos en aguas el método más exacto para concentraciones mayores de 10 ppm y menores de 1000 ppm es el método gravimétrico; lamentablemente es largo y engorroso. De 100 a 1000 ppm SO_4^{2-} es satisfactorio el método volumétrico de la tetra-hidroxiquinona, sobre todo en ausencia de fosfatos. En este caso, se puede trabajar a pH 5,1 (regulador ácido bórico). En estas condiciones se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución SO_4^{2-} ppm	900	600	200
error en exactitud %	0,33%	1%	1%
error en precisión individual s_1	0,7	3,55	5,1
coeficiente de variación individual $s_1\%$	0,41	0,59	2,5
error en precisión del promedio $s_{\bar{x}}$	1,3	1,18	1,7
coeficiente de variación del promedio $s_{\bar{x}}\%$	0,14	0,19	0,8

Para pH mayores que 5,1 se obtuvieron valores altos y para pH menores, resultados bajos. Entre 5 y 300 ppm SO_4^{2-} es muy bueno el método volumétrico del versenato (AEDT), que por ser algo más complicado que el anterior, se aconseja usar para concentraciones menores de 100 ppm SO_4^{2-} donde el método de la THQ no es tan satisfactorio. Las soluciones que se requieren generalmente ya están preparadas en un laboratorio de control de aguas, porque se utilizan para determinar la dureza. Se han obtenido los siguientes resultados experimentales:

o o o o

solución SO_4^{m} ppm	240	130	20
error en exactitud %	0,5	0,76	1,5
error en precisión individual s_1	0,8	0,71	0,425
error en precisión del promedio $s_{\bar{x}}$	0,26	0,24	0,14
coeficiente de variación individual $s_1\%$	0,33	0,55	2,12
coeficiente de variación del promedio $s_{\bar{x}}\%$	0,11	0,18	0,7

Los otros métodos ensayados, pero que no se recomiendan, son:

El método de la bencidina con 2 variantes:

- 1°) Lavando el precipitado con agua saturada de sulfato de bencidina para eliminar el error debido a la solubilidad de éste se obtuvieron resultados altos.
- 2°) Lavando el precipitado con agua bidestilada, obteniéndose resultados bajos respecto al valor "verdadero", pero con un error en exactitud menor que con la primera técnica y muy constante en el intervalo de 100 a 1000 ppm SO_4^{m} (2-3%).

El método del cromato, según técnica del Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung (8) da resultados muy bajos, aumentando la exactitud del método al aproximarse al ámbito de 100 ppm SO_4^{m} . La técnica propuesta por A.C. Cantino (32) da resultados bastante satisfactorios con concentraciones de sulfato de 0 a 700 ppm, pero no puede usarse la relación estequiométrica entre tiosulfato gastado y mg de SO_4^{m} en solución, sino que debe emplearse una relación empírica (menor a la teórica) que debe determinarse experimentalmente con soluciones patrón de sulfato. Es un método largo.

El método nefelométrico fué ensayado con comparación visual, utilizando distintas estabilizantes, obteniéndose una estabilidad máxima de 20 minutos, empleando gelatina al 5%, pudiendo apreciarse diferencias de 5 ppm SO_4^{2-} . En resumen, para sulfatos recomendamos de 0-100 ppm, el método del varsenato, y de 100-1000 ppm, el método THQ.

Para nitratos se aconseja el método de oxidación del carmín indigo (ácido isantinsulfónico) por ser exacto, sencillo y rápido. Es recomendable controlar periódicamente el título de la solución de indigo, que puede variar después de 2 semanas, se obtuvieron los siguientes resultados:

solución NO_3^- ppm	1000	500	100	20
error en exactitud $s\%$	0,05%	0,14%	0,1%	0,5%
error en precisión individual s_1	2,96	2,3	0,57	0,285
error en precisión del promedio $s_{\bar{x}}$	0,99	0,76	0,19	0,09
coeficiente de variación individual $s\%$	0,29%	0,15%	0,19%	0,20%
coeficiente de variación del promedio $s_{\bar{x}}\%$	0,09%	0,05%	0,06%	0,06%

los otros métodos ensayados fueron:

El método del 2-4-xilenol que da excelentes resultados, pero que presenta la desventaja de requerir una destilación, lo que lo hace muy largo. Se obtuvieron los siguientes valores:

//

solución NO_3^- ppm	1	2	3
error en exactitud $e\%$	10%	0%	1%
error en precisión individual s_1	0,126	0,158	0,119
error en precisión del promedio s_x	0,04	0,05	0,04
coeficiente de variación del promedio $s_x\%$	0,17%	0,11%	0,19%
coeficiente de variación individual $s_1\%$	0,51%	0,32%	0,59%

El método de la β -metilumbeliferona no da resultados satisfactorios. En resumen, para nitratos recomendamos el método de oxidación del carmín indigo.

Para la determinación de nitritos en aguas donde no hay oxidantes puede hacerse colorimetría con yoduro, yoduro y almidón u ortotolidina; para concentraciones de NO_2^- menores de 2 ppm; pudiendo apreciarse diferencias de 0,2 ppm. Pero en general estos métodos no son aconsejables, pues en aguas se encuentran frecuentemente Cl_2 , Fe^{+++} , oxidantes, que también dan la reacción. En cambio, dan resultados muy satisfactorios los métodos colorimétricos con el reactivo de Griess-Ilosva. Si el agua es límpida, se dispone de gran cantidad de muestra, y en el laboratorio hay un comparador con el disco correspondiente, es muy satisfactorio el método de comparación directa (en solución) pudiendo determinarse concentraciones de 0,05% - 1% que para muestras de 50 ml corresponden a 0,001 - 0,02 ppm NO_2^- . Para soluciones turbias, de gran contenido de Fe^{+++} y otras interferencias, se aconseja el método colorimétrico con reactivo de Griess, sobre hilo de seda, propuesto en esta tesis, por su sencillez y especificidad. Se pueden determinar entre 0,005% y 1%, con un volumen aproximado de muestra de 1 a 3 ml.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- American Public Health Association and American Water Works Association "Standard Methods of examination of water and sewage" 9 (1946) Det. of sulfates.
- 2.- Taylor E. Thresh Beale and Suckling "The examination of Water and Water Supplies" 6 ed. J. & A. Churchill - London (1949)
- 3.- Scott W. "Standard Methods of Chemical Analysis" 5 ed. vol. II Van Nostrand, New York (1939)
- 4.- Ehlthoff I. M. Sandell E.B. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" (1937) pg. 319.
- 5.- Obras Sanitarias de la Nación "Métodos para el examen de aguas y líquidos cloacales" Determinación de sulfatos (1951)
- 6.- British Standard Institution, B.S. 2690 "Methods of testing water used in Industry" (1956) pag. 56
- 7.- Treadwell. "Tratado de Química Analítica, Análisis Cuantitativo" Editorial M. Marín, Barcelona-Madrid-Buenos Aires.
- 8.- Fachgruppe Wasseruntersuchung des Vereins Deutsche Chemie "Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung" (1933) Determinación de sulfatos: método del cromato.
- 9.- Abderhalden E. "Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden" Urban und Schwarzenberg. Alemania.
- 10.- Oskeller und Spitta "Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers". 5 ed. Springer Berlin (1933)
- 11.- Laboratorio Permutit "Determinación de sulfatos por el método de la Tetrahidroxiquinona" (1960)
- 12.- Harley H. Bovee & Rex J. Robinson Jr. "spectrovisual determination of end points" Application to titration of solutions of sulfate" Anal. Chem. 29 1353 (1957)

- 13.- Scalomandre A.A. & Guerrero A.M. "Método Volumétrico para determinación de sulfatos en orina" *Anales de la A.Q.A.* 39 28 (1951)
- 14.- Scalomandre Alba A. "Dosificación de sulfatos urinarios. Métodos volumétricos" Tesis n° 61 - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires (1950).
- 15.- Salas & Valle "Determinación volumétrica de sulfatos en aguas" *Revista de Obras Sanitarias de la Nación* 124, 177 (1948)
- 16.- Kohlthoff L.M. & Stenger V.A. "Volumetric Analysis" Vol. II Interscience Publications Inc. New York (1947).
- 17.- María S. Ibartis Acuna "Determinación volumétrica del ion sulfato en aguas". *Revista de Obras Sanitarias* 166, 30, (1956).
- 18.- Alderruio H.A. de y Ruella L. B. de "Determinación de la dureza del agua por el método del versenato" *Revista de Obras Sanitarias de la Nación* 162, 420 (1955)
- 19.- Betz J.D. y Noll C.A. "Total hardness determination by direct colorimetric titration". *American Water Works Ass.* 42 49 (1950).
- 20.- Connors J. "Advances in Chemical Colorimetric Methods" *American Water Works Ass.* 42, 443 (1950)
- 21.- Diehl H. Goetz C.A. Mach C.C. "The versenate titration for total hardness" *American Water Works Ass.* N° 42, 40 (1950)
- 22.- Le Reintre M. & Richard J. "Détermination précise des sulfates dans les eaux par volumétrie directe" *Chimie Analytique* 39, (N° 9) 331, (1957)
- 23.- Bond H.D. "Determinación of low concentrations of sulfate using BaCl₂ and MBDT". *Chem. Industrial* 941 (1955)
- 24.- *Obras Sanitarias de la Nación* - "Métodos para el examen de aguas y líquidos cloacales" Ion calcio (1956).

- 25.- A.P.H.A., A.S.W.A. & F.S.I.N.A. "Standard Methods for the examination of Water, Sewage and Industrial Wastes? Determination of sulfates, turbidimetric method. (1955).
- 26.- Snell D. P. & Snell C.L. "Colorimetric Methods of Analysis" Van Nostrand N.Y. (1936) vol I, 611
- 27.- Toennis G., Barkey B. "Photonephelometric microdetermination of sulfate and organic S." *Anal. Chem.* 25, 160 (1953)
- 28.- Bogar L.O. Moyer Harvey V. "Effect of aging solution of BaCl₂ on particle size of BaSO₄." *Anal. Chem.* 28, 473 (1956)
- 29.- Fischer B. Yates, ML Batts M.M. "Turbidimetric Titration" *Anal. Chem. Acta* 20, 501 (1959)
- 30.- Sheen R.T., Kahler K.L., Rose E.H., Betz H.H. & Betz L.D. "Turbidimetric titration of sulfates in water. Betz delige Method". *Ind. Eng. Anal. Ed.* 7, 262, (1930)
- 31.- Frey H. "Kritische Studie ueber die Quantitative Bestimmung von Sulfate" *Anal. Chim. Acta.* 6, 126 (1952)
- 32.- Cantino S.C. "Determinación de sulfates en aguas naturales y extractos de suelos" *Soil Sci.* 61, 361 (1946).
- 33.- Rodier Dunod "L'Analyse Chimique et physicochimique de l'eaux naturelles & eaux usees" Dunod Paris(1960) 2 ed.
- 34.- A.P.H.A. & A.S.W.A "Standard Methods of examination of Water and Sewage" ed. 2 (1946) Determination of nitrates.
- 35.- A.P.H.A., A.S.W.A. & F.S.I.N.A. "Standard Methods of examination of water, sewage and industrial wastes". ed. 10 (1955) Determination of nitrates.
- 36.- Obras Sanitarias de la Nación "Métodos para el examen de aguas y líquidos cloacales" (1943) Determinación de nitratos por el método del ácido fenoldisulfónico.

- 37.- O.S.N. - ibid (1952) "Determinación de nitratos, método de la brucina".
- 38.- B.S.I. "Methods for testing waters used in industry" Determination of nitrates. (2-4-xilenol) BS 2690 (1956) 64
- 39.- Datz W.M. & Datz L.D. "Datz Handbook".
- 40.- Snell F.D. & Snell T.C. "Colorimetric Methods for Analysis" II, 629, 798 Van Nostrand. New York (1936)
- 41.- "The Hintonmeter Ltd." "A Handbook of Colorimetric Chemical Analytical Methods" 4 ed. Determination of nitrates (1-3-xilenol Method by means of a Lovibond Nessleriser).
- 42.- Fachgruppe Wasseruntersuchung des Vereins Deutsche Chemie "Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung" 1933 Determinación de nitratos.
"Einheitsverfahren der Wasser Abwasser und Schlamm Untersuchung" (1960) ed. 3, D 9
- 43.- Swain J.S. "Determination of nitrates in boiler water by 1-3-xilenol" Am. Rly. Eng. Soc. Bull. 490. (1950) Trans. ASME 70, 153. (1948).
- 44.- Ungar J. "Determination of nitrates in aqueous solutions" J. of Applied Chem. 6 245 (1956)
- 45.- Laboratorio Permutit "Determinación de nitratos en aguas por el método del ácido inantinsulfónico" (1960).
- 46.- Kohlthoff I. & Sandell M.B. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" (1937) Determinación de nitratos.
- 47.- Treadwell F.B. "Tratado de Química Analítica. Análisis Cuantitativo". "vol. II det. 103"
- 48.- Hartley A.H. & Asai H.I. "Suggested Method for Nitrate determination with 2-4-xilenol reagent". J. of A.W.W.A 52 n° 2 255 (feb 1960)

FOYBA

- 49.- Vasil'ev Dukhinova "Colorimetric determination of nitrates
2086 B-metilumbiliferona" Zavodakaya Lab. 10 35 (1941)
Eastman Abstract 230.
- 50.- B.D.H. Catálogo 1961.
- 51.- Light & Co. Catálogo 1961.-
- 52.- A.P.H.A. & A.W.W.A. "Standard Methods for the examination
of water and sewage" Determination of nitrites.
- 53.- O.S.N. "Métodos para el examen de aguas y líquidos cloaca-
les" Determinación de nitritos (1942).
- 54.- Laboratorio Permutit "Determinación de nitritos en aguas".
- 55.- The Pintometer Ltd. "A Handbook of Colorimetric Analytical
Methods" Determination of nitrites. 4th ed.
- 56.- B.S.I. "Methods for testing waters used in industry" BS 2690
(1956) 67.
- 57.- Kohlthoff I.M. & Sandell L.B. "Tratado de química analítica
cuantitativa inorgánica y general". Trad. Prelat 2 ed. 222
- 58.- Tradwell F.B. & Hall W.T. "Analytical Chemistry" vol I 345, vol II
306 9 ed. J. Wiley
- 59.- Charlot G. "Theorie et Methode nouvelle de Analyse qualitative"
Masson et Cie. Paris 2 ed. 271 (1946)
- 60.- Charlot G. et Bezier D. "Analyse quantitative mineral" Masson
et Cie. Paris 3 ed. (1955)
- 61.- Feigl F. "Qualitative Analysis by Spot Test. Inorganic and
Organic Applications" Elsevier Pub. Co. Inc. N.Y.-Amsterdam
(1946).
- 62.- Snell F.D. & C.T. "Colorimetric Methods of Analysis" (1936) 644.

63.- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlamm
Untersuchung. Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft
Deutscher Chemiker. 3. ed. (1961) Verlag Chemie GmbH Weinheim
Bergstr. D. 10

K. Müller

Ilse W. Reich