

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"DETERMINACION DE Sn, As, Hg y Cu
EN ALIMENTOS ENLATADOS"

FIDEL RAFAEL GOMEZ MENDOZA
INGENIERO QUIMICO

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1979

ASO M. C.

FECHA _____

Nº C _____

146



Jurado asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE CARLOS ROMO MEDRANO

V O C A L JORGE A. CAMPOS ROBLES

SECRETARIO PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ

1 er. SUPLENTE ROBERTO CONTRERAS REYES

2 do. SUPLENTE INES FUENTES NORIEGA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química

Sustentante: Fidel Rafael Gómez Mendoza



Asesor del tema:

Carlos Romo Medrano

C A P I T U L O I

GENERALIDADES SOBRE ENLATADO Y CONTAMINANTES EN ALIMENTOS ENLATADOS

EL ENLATADO

GENERALIDADES SOBRE EL ENLATADO.-

El enlatado de alimentos data desde 1790 cuando Appert, a causa de una propuesta de Napoleón, para la conservación de alimentos, en que Nicolás Appert realiza el método de la appertización. Este método consistió en calentar el ó los alimentos en envases cerrados, los cuales se conservaban mientras el envase no fuera abierto del sello que tenía.

En la primera mitad del Siglo XIX, se patentaron en Inglaterra recipientes de vidrio y metal para empacado de alimentos. Normalmente se empacaban con láminas de estaño, que fueron llamados "canisters" de donde se supone que se derivó el termino genérico inglés de "can", lata; estos primeros recipientes eran imperfectos, pesados y difíciles de sellar.

En el año de 1823, se inventó una lata con un agujero en la parte superior para permitir que el alimento fuera calentado en baño María, cubriendo dicho agujero con una tapa suelta la cual era soldada después de este tratamiento térmico. Este último método de enlatado lo emplearon las primeras enlatadoras en Estados Unidos de Norteamérica.

Durante la segunda mitad del Siglo XIX el mismo Appert y Chevalier desarrollaron el proceso inventando un autoclave que disminuía el peligro originado en la operación, cuando se tenía presión de vapor en los recipientes. Considerando la presión y temperatura se redujo el tiempo de tratamiento térmico pudiéndose aumentar la creciente demanda.

En 1920 Olin Ball solucionó el problema del tiempo y temperatura en el proceso del enlatado de alimentos.

Actualmente se involucran una serie de operaciones como son:

- 1.- Recepción
- 2.- Empapado
- 3.- Lavado
- 4.- Clasificación
- 5.- Blanqueado
- 6.- Mondado
- 7.- Llenado
- 8.- Vacío
- 9.- Sellado
- 10.- Procesado
- 11.- Enfriado
- 12.- Etiquetado
- 13.- Empacado
- 14.- Almacenado

Los empaques en que se efectúa la operación de enlatado se dividen como primarios y secundarios, siendo los primeros los que se ponen en contacto directo con el alimento y los secundarios consisten en cajas ó envolturas exteriores que contienen latas ó frascos.

Las funciones generales de los empaques primarios son:

- 1.- Protección sanitaria
- 2.- Ausencia de toxinas
- 3.- Compatibilidad con el alimento
- 4.- Protección contra pérdidas ó simulación de humedad, grasa, olor y gas.
- 5.- Protección contra la luz ó transparencia
- 6.- Resistencia al impacto
- 7.- Inviolabilidad
- 8.- Facilidad al abrir

- 9.- Medio de vestir
- 10.- Facilidad de deshecho
- 11.- Limitaciones de tamaño, forma y peso
- 12.- Apariencia
- 13.- Facilidad de impresión
- 14.- Bajo costo

Normalmente la hojalata que se emplea es de acero, recubierta de estaño, recubrimiento que se efectúa electrolíticamente, con espesor que fluctúa entre 8 a 30 x 10⁻⁸ mm., el cual es un protector contra la corrosión, en ocasiones se le recubre adicionalmente con lacas y barnices.

En la fabricación de las latas de envase de alimentos se intervienen los siguientes pasos:

- 1.- Los extremos muertos son rasurados
- 2.- Los extremos muertos son encorvados
- 3.- Los extremos muertos son engargolados
- 4.- El gancho muerto enganchado es aplanado para formar una costura lateral.
- 5.- Se aplica soldadura en la superficie exterior de la costura lateral.
- 6.- Los extremos del cuerpo son torcidos hacia el exterior para darle forma de un borde.

CONTAMINACION DE ALIMENTOS

Dado la contaminación actual del medio ambiente, se detecta en los alimentos enlatados una contaminación de ellos que puede ser ajena al proceso considerando que desde la siembra de algunos de estos alimentos, se tiene la presencia de contaminantes, que pueden ser desde aguas de riego contaminadas, la aplicación de plaguicidas y otros agentes. De ahí que se motivó a partir de 1972 tratar el problema de la contaminación de metales pesados en los alimentos enlatados, los expertos en aditivos alimenta-

rios; preguntándose los daños que podían causar, si son acumulativos, de consecuencias cancerígenos ó de algunos otros efectos adversos, como son las afecciones sobre el feto, recién nacidos y niños, los efectos genéticos ó alguna interacción biológica de estos metales pesados ingeridos a través de los alimentos. De las primeras reuniones, no todas las preguntas puestas en tela de juicio fueron respondidas, sólo se tomó en cuenta que existe en última instancia una eliminación de éstos por el organismo humano.

Sobre los límites recomendados de As, Cu, Pb, Sn y otras Momir ¹⁵ presenta un estudio detallado sobre la versión de éstos.

GENERALIDADES SOBRE CONTAMINANTES

Los elementos contaminantes en los alimentos enlatados, en especial los inorgánicos, se encuentran en cantidades abajo de 50 ppm. Sus efectos pueden ser nutricionales ó tóxicos. Estos elementos se clasifican de acuerdo a su efecto en el organismo, según Calvery.

- 1.- Elementos nutritivos esenciales (Co, Cu, Fe, I, Mn, Zn)
- 2.- Elementos no nutricionales y no tóxicos (Al, B, Cr, Ni, Sn, los cuales no se consideran perjudiciales abajo de 100 ppm.
- 3.- Elementos no nutritivos y tóxicos (As, Sb, Cd, F, Pb, Hg, Se, los cuales tienen efectos nocivos aún debajo de 100 ppm.

De la clasificación anterior los elementos que se tratan en el presente estudio se encuentran subrayados. Algunos de ellos tienen efectos acumulativos, aunque es raro un envenenamiento a causa de ingestión de Arsénico ó de Plomo se produzca en

períodos largos.

La presencia de algunos de estos contaminantes, destruye situaciones y cambia el sabor de ciertos alimentos, así como también pueden impartir sabor como es el caso del Cobre y del Estaño, según

El origen de los contaminantes puede atribuirse a:

- a) Ciclo natural.- como es el caso de especies nosivas, que se alimentan en aguas contaminadas.
- b) Plaguicidas.- Aquí existe una gran variedad de contaminantes en vegetales que son posteriormente enlatados, principalmente por compuestos de plomo y arsénico.
- c) Materias primas de los agentes de tratamiento.- Por ejemplo se tiene el caso de ácido sulfúrico contaminado con arsénico que se emplea para elaboración de glucosa, colorantes, etc.
- d) Por los mismos alimentos.- a causa por ejemplo de un contenido de sal, alcohol ó acidez que reacciona ó disuelve el estaño, la soldadura y aún esmaltes.

De lo anterior se ve la necesidad de contar con métodos analíticos para la determinación de dichos contaminantes, lo cual ha disminuído considerablemente la presencia de estos al llevarse un control de laboratorio adecuado.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES SOBRE CONTAMINANTES As, Cu, Sn

ARSENICO

Cantidades tan pequeñas como 100 mg. de arsénico, pueden ser considerablemente venenosas al ser ingeridas por el humano, aún pueden aparecer efectos crónicos debido a una acumulación en el cuerpo humano. Y cantidades de 130 mg. están reportadas como mortales. La dosis mínima letales es 0.1 g.

La concentración de arsénico en aguas potables es de más de 10 mg/l aunque valores tan altos como son 100 g/l han sido reportados; el arsénico se encuentra en el agua debido a la disolución mineral, descargas de aguas residuales de las industrias ó de la aplicación de insecticidas. Se teme que el anhídrido arsenioso es de gran toxicidad y mortal en dosis de 2 mg. por Kg. de peso corporal.

En general los compuestos de arsénico son muy empleados como plaguicidas, ya que el arsénico forma dos óxidos, el trióxido As_2O_3 y pentóxido As_2O_5 . El trióxido de arsénico reacciona con el agua para formar el ácido arsenioso H_3AsO_3 , que se conoce únicamente en disolución, forma tres sales, ortoarsenitos, Na_3AsO_3 , metaarsenitos, NaAsO_2 ; y piroarsenitos, $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_5$. El pentóxido forma tres ácidos con el agua, ácido ortoarsénico, H_3AsO_4 , y el ácido piroarsénico, H_4AsO_7 . Estos ácidos forman los compuestos correspondientes, los cuales normalmente se emplean como plaguicidas. Los más importantes se muestran en la tabla Núm. 1.

Los arsenitos son más solubles y de acción tóxica más rápida que los correspondientes arseniatos, por lo tanto los arsenitos se usan como rodenticidas, herbicidas y en cebos insecticidas.

Como el trióxido de arsénico empleado contra filoxena y en polvo rodenticidas. El arseniato de plomo, un insecticida doblemente

peligroso empleado contra clorífera de la papa, en forma de polvo humectable; el arseniato de calcio para sanear plantíos de algodón. En algunos países el arsenito sódico se usó para secar brotes de la papa como preparación de la cosecha mecánica, pero esta práctica es muy peligrosa. Aunque el verde de París es un arsenito, puede aplicarse al follaje, pero los arseniatos son menos fitotóxicos, y por ello preferidos, el verde de París, impregnado sobre vermiculita se usa en escala creciente como larvicida de mosquitos. El arseniato de calcio se emplea para sanear plantíos de algodón.

Como consecuencia de la contaminación del medio ambiente por el empleo de estas sustancias, peces y crustáceos que viven en agua contaminada ya sea por efluentes industriales y están sujetos a contener una considerable cantidad de arsénico, aunque se conoce poco sobre este proceso metabólico en los ecosistemas acuáticos los investigadores 3, 4, 5, 6, 7 han estudiado este ciclo y han comprobado la acumulación en peces y crustáceos. Como ejemplo, se ha encontrado en el camarón 174 ppm². Entonces también que la metilación biológica del arsénico es similar a la del mercurio en un medio acuático. En la tabla Núm. 2 se muestran los minerales de arsénico en algunas especies marinas.

Cuando el arsénico se encuentra como compuesto orgánico no se absorbe tan fácilmente por el organismo humano, siendo raro el envenenamiento por esta causa. Los compuestos orgánicos de arsénico, reaccionan únicamente con hidrógeno naciente a forma de arsina en la química analítica, de ahí el empleo de zinc más ácido, si el material fué previamente llevado a una buena oxidación.

En el caso de los alimentos, ninguna arsina puede producirse en ellos por la misma acción y producir arsénico inorgánico

tóxico.

Una causa de contaminación con arsénico en alimentos enlatados se originaba del uso de ácido sulfúrico impuro en la fabricación de ingredientes alimenticios, como azúcares, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido fosfórico y sus sales y levaduras. De este caso se puede citar como ejemplo brotes de envenenamiento en New England, a principios de este siglo, que fueron atribuidos a cerveza contaminada con arsénico-glucosa, encontrándose arsénico en el humo producto de la combustión de coke, empleado en el secador de malta.

Se han establecido algunos límites de arsénico en alimentos enlatados como por ejemplo: jugos de fruta .5ppm, colorantes para alimentos no sintéticos 5ppm, otras sustancias químicas, 2ppm; bebidas en general .1ppm, concentrados de bebidas .5 ppm, especies 5ppm, pectina 2ppm; sin embargo alimentos marinos como pescado y algunas algas marinas, y lúpulos para la elaboración de cerveza están exentos de cumplir regulaciones.

Al arsénico acumulado en el organismo humano se imputa actividad cancerígena.

El arsénico se absorbe principalmente a través de los aparatos respiratorio y digestivo. Una dosis de 5 a 50 mg. de trióxido de arsénico es tóxica. Una dosis de 128 mg. ha resultado letal pero la recuperación se ha presentado después de dosis mucho más altas. La dosis terapéutica de trióxido de arsénico, 1 a 2 mg. tres veces al día, que antes se usaba como tónico, frecuentemente producía intoxicación benigna. El máximo persensible para arsénico se exalta más rápidamente. Una persona normal puede excretar arsénico en la orina hasta .17ppm. como As_2O_3 .

Los niveles sanguíneos máximos de 1 ppm. se han observado en in

individuos normales como resultado del arsénico que hay en los alimentos y en el agua común y corriente.

SIGNOS DE INTOXICACION EN EL HOMBRE

A menudo el dolor abdominal, vómito persistente, disfagia, diarrea, anemia y calambres musculares se presentan generalmente dentro de una hora después de la ingestión, pero pueden retrasarse hasta doce horas. La muerte puede sobrevenir por una caída grave de la presión arterial y el colapso como en el cólera "seco", generalmente la muerte tarda de un día y medio a tres días después del ataque y algunas veces demora hasta 14 días. En tal caso la muerte sigue al vómito, diarrea profusa y dolorosa y sed intensa y estado de choque.

El envenenamiento crónico no representa sin embargo un grave problema, por ejemplo en operarios que aplican plaguicidas, en casos notificados de trabajadores de los viñedos en Alemania, el tomar vino contaminado puede haber contribuido a la intoxicación. El envenenamiento crónico comprende, ataque, anoexia, pérdida de peso, debilidad, náuseas, diarrea, cólico neuritis periférica, dermatitis, pérdida parcial del cabello, mareos y dolor de cabeza.

COBRE

El cobre se considera esencial para la vida, se conoce que el humano adulto requiere aproximadamente 2 mg. diariamente, aunque en dosis altas es vomitivo ó tiene efecto de purga, en general para los vertebrados trazas de cobre son esenciales para la formación de hemoglobina en la sangre; sin embargo en ciertas comidas tiende a actuar como un catalizador oxidante. Las sales de cobre se emplean en los sistemas de abastecimiento de agua para controlar el crecimiento biológico, en los receptores y tubos de distribución de agua, así como para catalizar la oxidación de manganeso, el cual se oxida con los permanganato-heptavalente, junto con la materia orgánica que pudiese causar sabor. Aún para las plantas el cobre es necesario para la respiración de éstas.

A finales del siglo XIX los recipientes de cobre no estañados estaban prohibidos para su uso en la cocina, esta fué época considerada como la de la cuprofobia.

Aunque la ingestión de dosis inferiores a 1 centígramo por kilogramo de peso corporal ocasiona sólo ligeros trastornos. Por esto se han fijado algunos límites en el contenido de cobre para algunos alimentos enlatados, por ejemplo: 30 ppm. en la gelatina, 20 ppm. en el pure de tomate, 20 ppm. en colorantes, la FSC recomienda para bebidas 2 ppm, pero en general el límite de cobre en los alimentos enlatados es de 20 ppm; aunque cabe considerar que en ocasiones la cantidad se fija por que imparte mal sabor, por ejemplo en la mantequilla y la leche cantidades pequeñas de 2 ppm. de cobre, le imparten un sabor seboso que arruina la calidad de dichos productos; además el cobre incrementa la destrucción de la vitamina "C" en frutas, vegetales, etc.

Sin embargo la presencia de cobre en los alimentos enlatados no es común que se origine en la planta empacadora, dado que el cobre es relativamente resistente a la corrosión aún por alimentos ácidos, aunque una probable fuente de contaminación sea que la corrosión del cobre contenido en las aleaciones de accesorios de tubería pueda introducir cantidades considerables de cobre en el agua en un determinado sistema de abastecimiento de agua. También se puede originar la contaminación en las plantas por el uso de algunos pesticidas durante el cultivo ó el uso de sulfito de cobre para reverdecer legumbres y conservas.

Los compuestos más tóxicos de cobre son los arseniatos y arsenitos.

Fisiopatología.-

El lugar de ataque del cobre en el cuerpo humano es el hígado y produce gastroenteritis y hemólisis, el sulfato de cobre por ejemplo causa diarreas verdes, la dosis mortal es 10 g. aproximadamente.

ESTAÑO

Aunque se desconoce el mecanismo de toxicidad se sabe que los compuestos orgánicos de estaño son muy tóxicos para el ser humano, se sabe que afecta la sustancia blanca del sistema nervioso, uno de los compuestos más tóxicos es el trietilo de estaño.

El estaño se disuelve rápidamente en los alimentos si hay presencia de oxígeno, el mayor ataque se produce durante la primera fase después del enlatado, pero tiende a bajar cuando el oxígeno residual reacciona; la probabilidad aumenta cuando la lata es atacada por alimentos ácidos, como algunas frutas, ciruela pasa, tomate, espárragos, etc., alimentos que contienen cantidades mayores de sulfuros son carne, pescado, nabos, etc., estos producen puntos de sulfuro.

Cuando una lata muestra un abombamiento, se asocia normalmente a la presencia de estaño.

Aunque a grandes cantidades de estaño en latas no se ha evidenciado que sea causa de envenenamiento; se imparte, en el alimento un sabor metálico.

Los límites establecidos por The Food Standard Committee recomiendan un límite general de 250 ppm de estaño que corrige al anterior de 235 ppm equivalente a 2 g/lb. sugerido por The Local Government Board en 1908. Los límites para manzana son 83 ppm, 10 ppm para pescado, 27 ppm en carne, jugo de tomate 25 ppm, vegetales 12.3 ppm y agua con 150 ppm. Para los barnices selectivos que se emplean actualmente se estima que contengan menos de 100 ppm.

MERCURIO

Las sales inorgánicas y orgánicas de mercurio son muy tóxicas y se requiere su constante determinación en el medio ambiente, especialmente en el agua.

El calomel , Hg_2Cl_2 ó cloruro mercurioso, es un estimulante del hígado, pero en presencia de sales ó aún por la presencia de rayos solares pasa a cloruro mercúrico; lo cual produce envenenamiento por el hecho de ingerir sales con éste.

C A P I T U L O I I I .

GENERALIDADES SOBRE COLORIMETRIA Y ESPECTROFOTOMETRIA

GENERALIDADES SOBRE COLORIMETRIA Y ESPECTROFOTOMETRIA

Principio.-

Los métodos colorimétricos de análisis cuantitativo se basan en la posibilidad de conocer la concentración en alguna sustancia, la cual en disolución ó en suspensión sea colorida; color que se debe generalmente a un compuesto coloreado formado por medio de la adición de un reactivo adecuado ó del constituyente a determinar. El principio del método consiste en que al pasar un haz de luz a través de la disolución colorida, sólo una fracción de la luz incidente será transmitida y la absorción guarda una relación a la concentración del componente colorido.

Cuando el porcentaje de luz transmitido por la disolución ó suspensión, se grafica contra la longitud de onda, se obtiene la curva de transmitancia, si se grafica el porcentaje de luz absorbida contra la longitud de onda se obtendrá la curva de absorción.

LEY.-

Cuando un haz de luz monocromática de longitud de onda pasa a través de una sustancia colorida ó material absorbente de concentración C , el decremento en intensidad dI , a causa de la capa elemental, es proporcional a la intensidad del rayo incidente y al espesor de:

$$dI = K$$

Si I_0 e I son las respectivas intensidades del haz incidente

y el transmitido, con una capa de espesor , la integración de la ecuación da:

que es la ley de Lambert, el logaritmo es llamado extinción, absorbancia ó la densidad óptica de una muestra de longitud de onda y es proporcional al espesor de la sustancia.

Beer mostró que la absorción de un haz de luz por una disolución dada, es proporcional a la concentración de la sustancia disuelta.

Combinando las dos ecuaciones se obtiene la siguiente, para cualquier longitud de onda dada:

Donde = espesor de disolución en cm.
 = concentración molar de la sustancia disuelta
 = coeficiente de absorción molar, del material absorbente, ó sea la absorción de una disolución de un centímetro de espesor, conteniendo un gramo la sustancia por litro, dependiente de la longitud de onda, generalmente se representa como E

La I/I_0 es llamada transmisión ó transmitancia.

Para un espesor dado de disolución, la concentración es proporcional a la densidad óptica

La curva dada por esta ecuación, es solamente lineal en luz monocromática, este es el caso con ABSORCIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

En colorimetría donde filtros monocromáticos se emplean, la proporcionalidad no se considera.

Se debe notar también que la ley de Lamber-Beer, es válida sólo para concentraciones más bajas que 10^2 M, y que la presencia de sustancias extrañas, tiende a incrementar la absorción de la sustancia en un estudio, pudiéndose remediar esto graficando una curva de calibración de una serie de disoluciones patrón, conteniendo estas sustancias.

Cuando se grafica el porcentaje de luz transmitida por la disolución contra la longitud de onda se obtiene una curva de transmitancia, la cual muestra los máximos y mínimos de transmitancia.

MÉTODOS

La diferencia entre colorimetría y espectrofotometría es que en colorimetría, la luz incidente consiste en todos los rayos del espectro visible (luz blanca) y en espectrofotometría la luz incidente es monocromática ó lo más aproximado a ella.

La espectrofotometría es más exacta, más precisa, que la colo-

rimetría, pero ambas son del mismo orden de sensibilidad.

Las determinaciones colorimétricas se efectúan generalmente en la región visible del espectro 400 - 700 nm y el análisis espectrofotométrico comprende del UV (220 - 400 nm) al (700 - 1500 nm).

En general los métodos se pueden subdividir en:

I Colorimétrico.-

A.- Subjetivo: El observador compara a su juicio la intensidad de color ó matices, tubos ó celdas, comparadores ó colorímetro Duboscq.

Comparadores o Duboscq.-

B.- Objetivo: La celda fotoeléctrica reemplaza al ojo del observador.

II Espectrofotométrico.-

A.- Subjetivo: La intensidad de la luz la cual a pasado a través de una disolución, se duplica en un haz de comparación por reducción de la intensidad de este último mediante aditamentos (uso de un diafragma variable, etc.), el observador deberá armonizar las mitades de un campo.

B. Objetivo: Una ó varias celdas fotoeléctricas se emplean para medir la transmitancia de la luz (o UV) de la disolución.

SENSIBILIDAD

La sensibilidad en métodos colorimétricos de pequeñas cantidades

de contaminantes inorgánicos es importante conocerla. Esta se define como: la masa más pequeña de una sustancia que puede detectarse en una columna de disolución de sección

SENSIBILIDAD

En análisis colorimétrico ó espectrofotométrico de pequeñas cantidades de elementos, la sensibilidad es un parametro muy importante. La sensibilidad de una reacción colorida puede definirse como el pesos más pequeño de una sustancia que puede detectarse en una columna de disolución, de sección transversal unitaria, expresando el peso en microgramos y el área en centímetros cuadrados. Basándose en la suposición que se mantiene la ley de Lambert-Beer para concentraciones infinitamente bajas, dicha suposición es válida para la mayoría de reacciones en las cuales la sustancia colorida formada es soluble.

Hay dos factores evidentes que se involucran en la sensibilidad, que se definen: la sensibilidad intrínseca, la que es proporcional al coeficiente de extinción del producto colorido en disolución y la del observador, directa ó indirectamente de detector pequeñas diferencias en la transmisión de luz de una disolución.

ESPECTROFOTOMETRÍA FOTOELECTRICA

La cantidad mínima de una sustancia colorida que puede detectarse por espectrofotometría fotoeléctrica, normalmente no depende de la sensibilidad del aparato de medición de luz, pero si la reproducibilidad de la medida de la transmitancia de la

disolución levemente colorida; esto incluye la precisión de la escala de lectura o de la aguja indicada. Una expresión razonable para la expresión de la sensibilidad puede suponerse como la diferencia de .001 en la extinción que se pueda detectar con certeza. Este valor corresponde a la diferencia de .2% en las transmitancias de las disoluciones del blanco y de la muestra.

Normalmente en los instrumentos se consigue una precisión de .2% en la medida de la transmitancia sin gran dificultad.

Se tienen valores tabulados en la literatura para sensibilidades espectrofotométricas para reacciones de metales, dichos valores representan el número de microgramos de elemento, convertidos a producto colorido, el cual en una columna de disolución de un cm^2 de sección de paso, muestra una extinción (absorbancia) de .001. La más pequeña cantidad de elemento detectable en las reacciones coloridas por espectro fotometría fotoeléctrica está en el rango de .001 a .01 cm^2 , sólo excepcionalmente puede estar abajo de .001 cm^2 .

La sensibilidad espectrofotométrica es de 5 a 10 veces la sensibilidad visual para sustancias en los bandos de absorción del espectro visible en que el ojo humano no es insensible.

La importancia de lo anterior en los análisis que se presentan en esta tesis se tiene en el siguiente ejemplo: Si se tiene que la sensibilidad espectrofotométrica de una reacción es .005 de elemento por cm^2 , el volumen final 25 cm^3 y la longitud de la celda 5 cm, la cantidad mínima detectable de este elemento es $.005 \times 25/5 = .025$, o sea .025 ppm. para un gramo de muestra.

Esto representa que el porcentaje absoluto de error resultante de una medición espectrofotométrica a bajas absorbancias. Dado que un número considerable de reacciones son más sensitivas que esto, y que el volumen puede reducirse en lo que sea necesario, 0.1 ppm de muchos elementos puede determinarse en un gramo de muestra, aunado a métodos adecuados de separación de que se dispongan, pero al determinar .01 ppm de un elemento por una relación de la sensibilidad, bajo las condiciones supuestas sería imposible.

COLORIMETRIA

Aunque en la práctica, el uso de métodos colorimétricos cuantitativos, no tiene mayor aplicación sobre los espectrofotométricos, pero da buen servicio en el análisis de trazas y a veces con algunas ventajas. Los aparatos que se emplean en colorimetría son simples y económicos, la sensibilidad y precisión son frecuentemente satisfactorios y en el caso de una determinación ocasional, tiene la ventaja de correrse un menor tiempo que en un método espectrofotométrico el cual requiere frecuentemente la necesidad de elaborar una curva de calibración.

Lo esencial en un método colorimétrico es la comparación de el color de la muestra en disolución, obteniéndose la duplicación en ambas disoluciones con la misma cantidad de sustancia colorida en columnas de igual sección de peso, con la expresión siguiente:

donde C_x = concentración de la disolución de muestra
 C_s = concentración de la disolución patrón.

l_x y l_s son altura en línea recta de disolución de muestra y patrón respectivamente.

Tal es el caso de los comparadores, tubos de nessler y colorímetro Dubusq, en el que puede medirse fácilmente el desplazamiento cuando se alcanza la equicoloración, se supone que se obedece la ley de Beer.

COLORIMETRIA FOTOELECTRICA

Emplea una celda fotoeléctrica en lugar del ojo humano para determinar la equicoloración.

Un instrumento de estos es en teoría, superior a un fotómetro fotoeléctrico de filtros trabajando a paso constante de disolución, es decir que la luz policromática no causará aparente desviación de la ley de Beer. Prácticamente es verdad si las dos fotoceldas tienen igual sensibilidad espectral. Comunmente los filtros se emplean para suministrar una banda limitada a ciertas longitudes de onda, un fotómetro de filtro de doble fotocelda, puede emplearse como un colorímetro fotoeléctrico y este procedimiento es ventajoso en el análisis de trazas.

ABSORCION ESPECTROFOTOMETRICA

Los métodos espectrofotométricos tienen numerosas ventajas sobre los colorimétricos. La sensibilidad puede incrementarse por la

medición de la absorción de la disolución a la longitud de onda de transmisión mínima.

Si se emplea una celda fotoeléctrica, las mediciones pueden hacerse en el ultravioleta ó infrarrojo. Es posible eliminar ó minimizar el efecto de sustancias coloridas extrañas al trabajar a la longitud de onda deseable. Una precisión más alta puede obtenerse en un espectrofotómetro fotoeléctrico que en un colorimétero ordinario.

Los apratos empleados para estos métodos son los espectro fotómetros, instrumentos empleados para medir la intensidad de la luz de virias longitudes de onda transmitidas (o reflejadas) por una disolución (ó algún otro medio). Consiste esencialmente de un monocromador o rejilla de difracción para proporcionar luz monocromática, una ó más celdas de absorción para la muestra y referencia y un arreglo fotométrico para la medición de la intensidad de la luz transmitida.

En lugar de un monocromador pueden emplearse filtros de colores para dar bandas angostas de longitudes de ondas, de fuentes continuas de luz. Un instrumento como tal se llama fotómetro de filtro.

INSTRUMENTOS

Los instrumentos que se emplean en los métodos anteriores de análisis emplean básicamente una fuente de energía radiante, selectro de la longitud de onda, contenedor de la muestra, detector y un transductor.

Fuentes de radiación. - es el sistema emisor de la longitud

de onda de un determinado sector del espectro electromagnético, básicamente deben generar un haz de suficiente potencia, proporcionar la radiación continua del visible y dicha fuente debe ser estable.

La fuente más usual de radiación visible es la tungsteno de filamento incandescente; la distribución de energía de este tipo de fuente es semejante a la de un cuerpo negro por lo que depende de la temperatura. Este tipo de filamento emite radiación continua entre el ámbito de 320 y 2500 nm. La producción de energía de una lámpara de este tipo sería aproximadamente un 10% del voltaje de operación, por lo que se requiere un control de voltaje para que la radiación sea estable.

Ocasionalmente se emplea el electrodo de carbono que produce una radiación más intensa.

La lámpara de mercurio es también empleada en el ámbito del visible y UV.

SELECTORES DE LONGITUD DE ONDA.--

Dado que la banda angosta de longitud de onda permite la resolución de bandas de absorción muy próximas, con radiación de banda angosta. Se puede medir un pico en su máximo de absorción perfectamente, aumentando así la sensibilidad, apegándose más a la ley de Beer, ya que se mide exclusivamente la radiación que se absorbe, *para lo que se usan los selectores de long. de onda.*

Se emplean los selectores que reduzcan la radiación policromática de banda ancha de la fuente a banda angosta, aunque lo

mejor es emplear radiación monocromática; existen dos tipos de selectores que reduzcan la radiación policromática de banda ancha de la fuente a banda angosta, aunque lo mejor es emplear radiación monocromática; existen además dos tipos de selectores, los selectores de ámbito y los sistemas monocromadores.

Entre los primeros están los filtros, los cuales son los más sencillos y económicos. Los filtros permiten pasar sólo un ámbito de longitudes de onda, una fracción del espectro.

SELECTORES DE AMBITO

Filtros normales o de absorción.- Limitan la radiación absorbiendo ciertas porciones de los espectros, los más comunes consisten en vidrios de color y sólidos, disoluciones y suspensiones; gelatina con un colorante suspendido puede emplearse como por ejemplo, azul de metileno en agar protegido por placas de vidrio; disoluciones en celdas son usadas raramente. Sin embargo los filtros de gelatina son sensibles al color al contrario del vidrio que tiene estabilidad térmica y aún las características de transmisión que pueden ser muy marcadas cambiando la exposición a la luz fuerte, en el caso del vidrio también es estable a la luz. Los anchos de banda de los filtros de absorción fluctúan de 30 a 250 nm. Los filtros que dan los anchos de banda más reducidos absorben también una fracción importante de la radiación deseada y pueden tener una transmitancia de .1 menos en sus picos de banda.

Filtros de interferencia.- Estos filtros se basan en la interferencia óptica para producir bandas estrechas. Un filtro de interferencia consiste en un dieléctrico transparente, que ocupa el espacio comprendido entre dos películas metálicas

semitransparentes revestidas en las superficies interiores de dos placas de vidrio. El espesor de la placa dieléctrica se controla cuidadosamente, cuando un haz de radiación incide perpendicularmente. Una fracción atraviesa la primera capa metálica y el resto es reflejado; la porción de radiación que pasa sufre un efecto similar, al incidir a la segunda capa, si la radiación refleja de esta segunda capa, es de longitud de onda apropiada, se refleja parcialmente del lado interior de la primera capa, en fase con la luz incidente de la misma longitud de onda, resultando que en esta longitud de onda se refuerza, mientras las otras se defasan sufriendo interferencia destructiva.

Estos filtros dan anchos de banda tan pequeños como 10 mm. y mayores transmitancias de la longitud de onda deseada que los filtros de absorción.

Monocromadores.- Equipo que desdobla la radiación en las longitudes de onda que la forman y separa dichas longitudes en bandas muy angostas. Consiste principalmente en una rendija de entrada, un colimador, un equipo dispersor (prisma ó rejilla), que desdobla la radiación en las longitudes de onda, un lente de enfoque ó espejo y una rejilla de salida. Todas las partes del monocromador deben ser transparentes en el ámbito de longitudes de onda de trabajo y aislados de la luz exterior.

La dispersión se puede obtener con prismas o rejillas de dispersión, en el primer caso la radiación policromática, se desdobla en bandas angostas de longitudes de onda las cuales salen del prisma a diferentes ángulos, la longitud de onda deseada se obtiene al mover dicho prisma hasta que la banda pase a través de la rejilla. En el segundo caso se hace pasar la radiación policromática por una rejilla, ya sea de transmisión ó de reflexión.

Las rejillas de transmisión son generalmente de material transparente, con surcos paralelos y poco espaciados, alrededor de 2,000 a 20,000 rayas por pulgada. Esta rejilla al ser eliminada, como una mera fuente de luz, produciendo dispersión por interferencia de los haces, la radiación dispersada es característica de la ranura inicial.

CONTENEDORES DE MUESTRA

Los contenedores de muestra son celdas ó cubas de cuarzo ó de vidrio, cuando se trabaja en el ámbito visible, las longitudes de una celda de este tipo son normalmente de 1 a 10 cms. Los hay de forma cilíndrica y de sección rectangular. Las caras de las celdas que por las que pasa la luz deben mantenerse perfectamente limpias, dichas caras deben quedar en posición tal que el rayo normal incidente quede normal a estas, con el objeto de eliminar posible descomposición de longitudes de onda ó fluorescencia, que de no ser así puede haber considerables pérdidas por reflexión ó refracción.

DETECTORES DE RADIACION

Básicamente los detectores se basan en tener una sensibilidad a la energía de las radiaciones electromagnéticas que a él se dirigen, los cuales pueden ser detectados y medidos por medio de efectos químicos, la producción de calor, la producción de cambios electrónicos en la materia y por inducción electromagnética directa (en la región de las micro-ondas).

DETECTORES FOTOQUIMICOS

Los detectores fotoquímicos son mecanismos integrados, que dan

respuesta acumulativa a toda la radiación incidente sobre el período de tiempo durante el cual son expuestas, sin considerar las variaciones de flujo en lapsos cortos.

FOTOTUBOS AL VACIO

Por el efecto fotoeléctrico los fotones con mayor contenido de energía, cuando inciden sobre una superficie metálica, originan emisión de electrones, este principio es el que emplean los fototubos, al vacío ó llenos de gas. El cátodo, es una hoja de metal recubierta de algún material con gran tendencia a perder electrones, bajo la influencia de la energía radiante que se medirá; el ánodo es simplemente un alambre, el cual sirve para coleccionar electrones.

La longitud de onda de respuesta del fototubo, depende del material de recubrimiento del cátodo, metales alcalinos, principalmente tubos fotomultiplicadores.

En un fototubo al vacío diseñado para amplificación que alcanza varios millones de veces en un tubo. Se logra por medio de emisión secundaria, los electrones dejan el cátodo por acción de la luz, pero estos electrones chocan a una segunda superficie sensitiva, un "dynodo", a un potencial más positivo, cada electrón, por su impacto libera varios electrones secundarios, estos son acelerados y chocan a un "dynodo" más donde el número de electrones se incrementa otra vez por un factor similar, este proceso se repite como 10 ó 15 veces, la multiplicación por paso depende del voltaje y es de 2 a 3, dando para 10 pasos por ejemplo una amplificación de 2^{10} a 3^{10} . En la figura Núm. 2 se muestra corte de dicho equipo.

FOTOCELIDAS

Las celdas fotovoltaicas son muy empleadas en aplicaciones fotométricas, su sensibilidad espectral cubre el ámbito visible con un máximo en el verde.

Consisten normalmente en electrodo plano de cobre o fierro, al que se aplica un material semiconductor, como selenio, silicio, sulfuro de plomo, sulfuro de cadmio. Al semiconductor se le aplica una película transparente, generalmente de plata ú oro, como colector, en un medio transparente. La irradiación con luz aporta electrones a la capa del semiconductor, con energía suficiente para vencer la película metálica, de esta forma se produce una corriente de electrones, lo suficientemente grande para medirse en un galvanómetro.

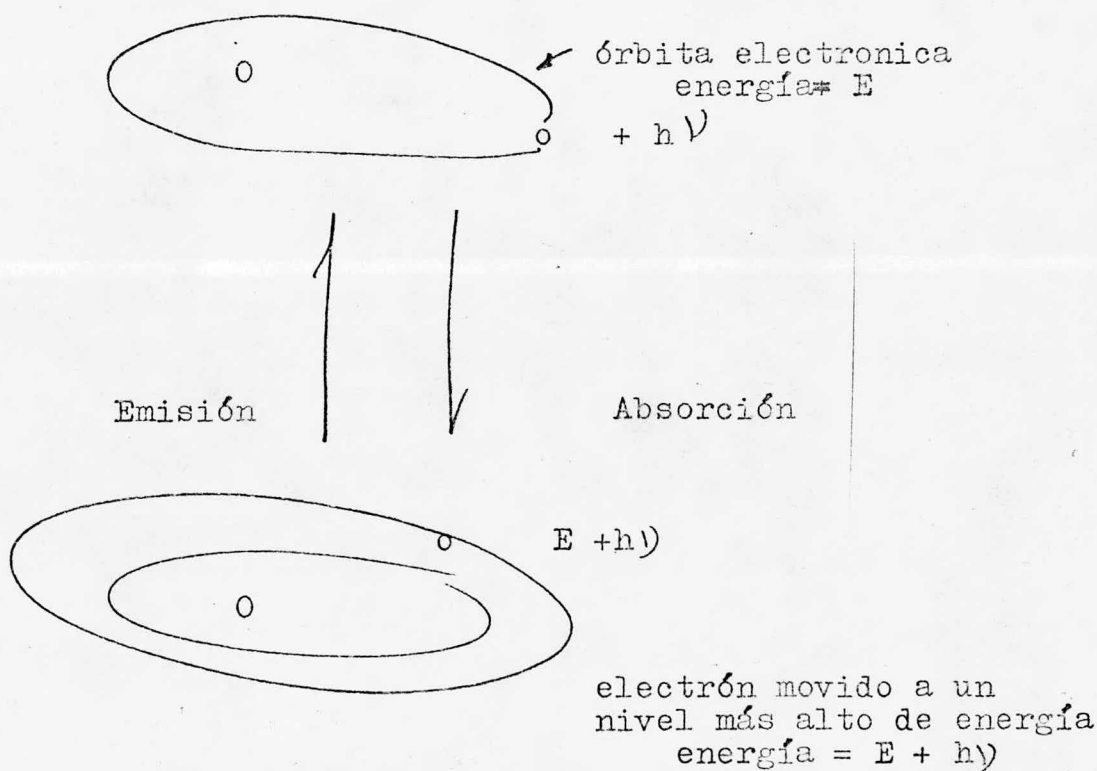
CAPITULO IV

GENERALIDADES SOBRE ABSORCION ATOMICA

La espectrofotometría de absorción atómica es un método analítico para determinar la concentración de un elemento en una muestra por la medida de la absorción de la radiación en vapor atómico de la muestra, producido por medio de un equipo, a una longitud de onda que es específica y característica de el elemento bajo consideración.

La energía radiante, es absorbida en forma de líneas de absorción muy angostas, normalmente entre el visible y el ultravioleta.

Existe una relación entre la absorción y la emisión espectroscópica, la cual se puede representar de la forma siguiente:



En lo anterior se observa que un átomo excitado en equilibrio con un átomo no excitado y un fotón. La formación de estado de tierra del átomo más un fotón de un átomo excitado es la base de la emisión espectrográfica y el proceso inverso es la base de la espectrofotometría de absorción atómica.

- La intensidad de la emisión de la línea del espectro proveniente de la transición electrónica, de un estado excitado a_j ; de una energía de excitación E_j , al estado tierra, de cero energía, es proporcional al número de átomos, N_j , en el estado de tierra, N_0 , por la siguiente ecuación:

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

donde P_j y P_0 son los pesos estadísticos de estados de tierra respectivamente.

Para poder observar la relación del número de átomos en el más bajo nivel excitado, al número de átomos en el estado de tierra, en que este es menor y empieza a ser considerable solo a altas temperaturas y en transiciones resultantes en líneas de largas longitudes de onda, se anexa la tabla sig. Las líneas m's fuertemente resonantes, de la mayoría de los elementos tiende abajo de 6000 Å, porque principalmente se relaciona con temperaturas de vapores atómicos debajo de 3000°K la fracción N_j/N_0 será muy pequeña y N_j será despreciable comparada con N_0 porque la fracción de átomos excitados que j es más pequeño, la sumatoria de N_j será despreciable comparada con N_0 y N_0 será igual al total de átomos N , mientras el número de átomos excitados varía exponencialmente con la temperatura, el número de átomos en tierra permanece casi constante.

Considerando un haz de radiación paralelo de intensidad I_0 a frecuencia ν , incidiendo sobre un vapor atómico de espesor

1 cm, si I_γ , es la intensidad de la radiación transmitida el coeficiente de absorción, k_γ , del vapor a la frecuencia γ es definida por:

$$I = I_0 \exp - (k l)$$

El valor de k varía con λ desde que la línea de absorción tiene un ancho finito, pero de acuerdo a la teoría de dispersión clásica, la absorción integrada es:

$$k_\gamma d = \frac{e^2}{mc} N_\gamma f$$

en donde e es la carga del electrón, m su masa, c la velocidad de la luz, N_γ el número de átomos por cm^3 capaces de absorber radiación de frecuencia γ y f la fuerza de oscilación.

siendo

$$f = \frac{k_0^2 g^2}{8\pi g l} N_\gamma A_\gamma^2$$

donde λ_0 = longitud de onda de la línea de resonancia y A_γ^2 el coeficiente de emisión espontánea.

La precisión que puede obtenerse con los resultados depende de tener los patrones apropiados de los elementos por analizar.

C A P I T U L O V

METODOS DE DETERMINACION

DETERMINACION DE ARSENICO POR EL METODO DE AZUL DE MOLIBDENO, DE BUTTRILL

Los reactivos deberán ser grado analítico y se deberá emplear agua destilada, todos libres de arsénico.

1. ACIDO CLORHIDRICO DILUIDO.- Disolver 175 cm^3 del HCl en 280 cm^3 de agua.
2. DISOLUCION DE YODURO DE POTASIO.- Preparar una disolución al 15%, almacenar al abrigo de la luz.
3. DISOLUCION DE CLORURO ESTANOSO.- Preparar una disolución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 40% en ácido clorhídrico, almacenar en contacto con estaño metálico.
4. DISOLVENTE.- Preparar una mezcla de cloroformo ó benceno con acetona y acohol absoluto (1+1+2).
5. GRANALLA DE ZINC DE 20 - 30 MALLAS
6. DISOLUCION DE ACETATO DE PLOMO.- Preparar la disolución saturada de $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, almacenar en gotero y preparar cuando muestre enturbiamiento ó cada semana.
7. DISOLUCION DE YODO.- Disolver 8 g. de KI y 2.54 g. de I, diluir a un litro con agua, $N = .02$; diluir 5 cm^3 de esta disolución a 100 cm^3 con agua, $N = .001$, preparar diariamente.
8. DISOLUCION DE MOLIBDATO DE AMONIO.- Disolver 7 g. de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 70 cm^3 de H_2SO_4 y 300 cm^3 de agua, en caliente, enfriar y llevar a 500 cm^3 con H_2O .

9. DISOLUCION DE SULFATO DE HIDRAZINA.- Disolver $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ en H_2O y llevar a 200 cm^3 .
10. DISOLUCIONES PATRON DE OXIDO ARSENIOSO.- Disolver .1320 de As_2O_3 en sosa al 50% y diluir a 100 cm^3 , esta disolución contiene 1 mg. de As/cm^3 . Disolución de trabajo: diluir porciones de 1 cm^3 de la disolución anterior a 100, 200 y 500 cm^3 con agua. Se obtendrán disoluciones de 10, 5 y $2 \text{ } \mu\text{gAs}/\text{cm}^3$.
11. DISOLUCIONES DE ACIDO ARSANILICO.- Disolver .2897 y de ácido arsanílico en H_2O y llevar a 100 cm^3 . Esta disolución contiene 1 mg As/cm^3 . Diluir porciones de 1 cm^3 de esta disolución a 100, 200 y 500 cm^3 de agua.

APARATOS

El material de vidrio no deberá lavarse con jabón ó detergentes, a menos que se enjuague con mezcla ácido ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$). Lavar el material normalmente antes de usarse con ácido nítrico y sulfúrico y enjuagar con agua destilada.

1. Aparato de destilación
2. Lana de vidrio, libre de metal
3. Celdas de $19 \times 105 \text{ mm}$

Preparación de la muestra.-

Preparar blancos en forma conjunta con la muestra. Picar completamente la muestra en un plato, pesar la porción de aná-

lisis en un crisol Vycor, de 50 cm³ de capacidad. Añadir por cada 10 g. de muestra, 4 g. de $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mezclar y disolver. Si la muestra es pequeña emplear el disolvente (4) para facilitar la homogeneización, evaporar el exceso de disolvente y H_2O en la estufa a 95°C.

TECNICA

Poner a calentar el crisol dentro de una mufla fría y elevar lentamente la temperatura hasta 600°C y calcinar hasta que el carbón sea calcinado, enfriar lentamente, humedecer la ceniza, añadir 3 cm³ de HNO_3 (1+4), colocar el crisol en la mufla fría, aproximadamente 100°C, aumentar lentamente la temperatura hasta alcanzar los 600°C. nuevamente y mantener dicha temperatura por un hora hasta desaparición de vapores nítricos, repetir el procedimiento del ácido nítrico diluido con el objeto de obtener una ceniza blanca. Permitir enfriar los crisoles, humedecer la ceniza con agua y disolverla en 10 cm³ de HCl diluido, descargado de una jeringa hipodérmica de vidrio, transferir cuantitativamente al aparato de destilación, enjuagar con ácido clorhídrico diluido, empleando para ello, dos porciones de 10 cm³ y lavar los lados del matraz de dicho aparato con cuatro porciones. Enfriar y añadir 2 y 1 cm³ de las disoluciones de yoduro de potasio y cloruro estañoso respectivamente, agitar perfectamente después de cada adición. Permitir el reposo por más de 15 min. por menos de 30 min. transferir en la celda 7 cm³ de la disolución de yodo .001 N, poner un tapón de lava de vidrio humedecido con la disolución saturada de acetato de plomo en la parte superior del embudo del aparato de destilación. Colocar la celda en baño de hielo y añadir 12.5 g. de granulado de zinc en el matraz, rápidamente conectar el embudo al matraz, introduciendo a su vez el tubo de

derivación en la celda. Destilar y al cabo de una hora, retirar la celda del aparato y adicionar $.3 \text{ cm}^3$ de la disolución de sulfato de hidrazina y homogeneizar, pasar la celda a un baño de vapor por 10 min, una vez transcurrido este lapso, limpiar la celda y colocar al abrigo de la luz en ambiente frío durante una hora, con el objeto de alcanzar la temperatura ambiente y permitir el desarrollo del color. Medir la absorbancia en un espectrofotómetro a 840 nm, empleando agua como referencia, efectuar corrección con los blancos:

RESULTADOS

Se obtienen resultados de las determinaciones empleando 10 g. de muestra de alimento, más 4 g. de nitrato de magnesio, y cantidades de patrones de arsénico, con 0, 2, 4, 6, 8 g. $10/9$ de As.

Los valores de los resultados obtenidos se encuentran en la tabla Núm. 3 correspondientes al análisis de muestras de carne y aves, efectuados por nueve analistas, de seis grupos diferentes. La curva de calibración se ajustó por el método de mínimos cuadrados. Se adjunta además la tabla Núm. 4, resultados de análisis de arsénico de cuatro variedades diferentes de alimentos enlatados empleando este método, a dichas muestras se les adicionaron patrones de arsénico, tabulándose su porcentaje de recuperación.

Por último en la tabla Núm. 5 se presenta el resumen de la tabla Núm. 6 en la que puede apreciarse el porcentaje de recuperación promedio, para poder llevar a cabo una comparación con los demás métodos de determinación de arsénico.

DETERMINACION DE ARSENICO TOTAL EN MUESTRAS DE ALIMENTOS
ENLATADOS POR EL METODO DE DIETIL DITIOCARBAMATO DE PLATA,
MODIFICACION DE HUNDLEY

REACTIVOS

Los reactivos empleados deberán ser grado analítico y agua destilada libre de arsénico:

- 1) Fibra de celulosa en polvo; Whatman CF-1.
- 2) Disolución de yoduro de potasio.- yoduro de potasio en agua al 15%.
- 3) Disolución de cloruro estanoso.- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 40% en ácido clorhídrico concentrado.
- 4) Disolución de dietilditioicarbamato de plata.- preparar Ag-DDC al 5% (reactivo certificado para arsénico, de preferencia "FISHER Scientific Co." en piridina, calidad espectrofotométrica. Almacenar en recipiente oscuro, es estable por varios meses.
- 5) Acetato de plomo.- disolución acuosa, saturada.
- 6) Zinc.- granulado de 20 a 30 mallas, conteniendo $\leq .00001\%$ de arsénico.
- 7) Disolución patrón de arsénico.- (a) disolución stock, disolver .660 g. de As_2O_3 en 25cm^3 de sosa al 10%, diluir a 1 litro con agua y agitar. Diluir una alícuota de 20cm^3 a 1 litro con agua y mezclar; esta disolución contiene $10\text{ }\mu\text{g}$ de arsénico por cm^3 . (b) Disolución de trabajo: preparar diariamente. Diluir 10 cm^3 de disolución stock

(a) 50 cm³ con agua y homogenizar, esta disolución contiene 2 μ g de arsénico/cm³.

Aparatos:

Nota: Lavar todo el material empleado con ácido nítrico (1+1).

- 1) Platos de evaporación de 250 cm³
- 2) Generador de arsina fig. Núm. 3 , empleando un matraz de 250 cm³. Saturar lana de vidrio con disolución de acetato de plomo y colocarla en el angostamiento del tapón. En el otro extremo del tubo, en la botella de fusión, colocar lana de vidrio no impregnada, para difundir las burbujas. Usar un tubo cónico de 15 cm³ para la trampa de acuerdo a 33.002 (b).
- 3) Lámpara infrarroja
- 4) Espectrototómetro
- 5) Mufla

Preparación de la muestra:

Para mayor comodidad, clasificar los alimentos en diferentes grupos. Procesar dichos alimentos como se presentan para su consumo, mezclar picar ó licuar, para producir una masa homogénea.

Incineración seca:

Pesar 20 g de muestra en un plato de incineración, añadir 3 g de MgO y polvo de celulosa dentro de un vaso de precipitados y mezclar. Añadir agua suficiente para empapar, agitar y

enjuagar el agitador en el plato y secar en el tiro de aire de un horno; entonces preincinerar debajo de una lámpara de rayos infrarrojos, hasta la desaparición de humos, enfriar, cubrir con 3g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, poner a calentar en una mufla en frío hasta alcanzar 550°C , calcinar a esta temperatura durante dos horas. Enfriar, humedecer la ceniza con agua y disolver el residuo en 50 cm^3 de HCl (1+1). Transferir la disolución y el residuo al matraz generador de 250 cm^3 , con dos porciones adicionales de 20 cm^3 de HCl (1+1). Enjuagar el plato con varias porciones de agua, transferir los enjuagues al matraz generador hasta obtener un volumen aproximado de 175 cm^3 .

Generación de arsina.- Pipetear 5 cm^3 de disolución de Ag-DDC en el tubo receptor de forma cónica. Añadir al matraz generador de las disoluciones de KI y SnCl_2 , 2 y 1 cm^3 respectivamente, por separado; agitar después de cada adición. Añadir 6 g de zinc al matraz, rápidamente conectar el tubo de derivación para que la arsina generada pase a través de la disolución de Ag-DDC y permitir la generación un mínimo de una hora, hasta que las burbujas cesen. Medir la absorbancia de Ag-DDC en disolución con un espectrofotómetro a la máxima absorbancia (540 nm) contra un blanco, dentro de cuatro horas. Emplear celdas de 1 cm. con tapas de teflón.

Curva de calibración:

Transferir alicuotas de 1, 3, 6 y 10 cm^3 de patrones de trabajo a sendos matraces generadores de arsina. Añadir 90 cm^3 de HCl (1+1) y 85 cm^3 de agua y proceder como en la generación de arsina. Graficar absorbancia Vs. Mg de arsénico, calcular ppm de arsénico como sigue:

$$\text{ppm de As} = \frac{\mu\text{g As}}{\text{g muestra}}$$

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla Núm 7 , de diferentes lotes de muestras.

DETERMINACION DE ARSENICO POR EL METODO DEL DIETIL DITIOCARBAMATO DE PLATA / MODIFICACION DE NIKOVA Y LYAKOVKAYA

REACTIVOS

Los reactivos empleados deberán der grado analítico y agua destilada libre de arsénico.

- 1) Disolución de yoduro de potasio.- yoduro de potasio en agua al 1.5%, preparar diariamente.
- 2) Disolución de cloruro estanoso.- disolver 40 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 25 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y diluir a 100 cm^3 .
- 3) Disolución de dietilditiocarbamato de plata.- disolver 1 g de Ag-DDC en 200 cm^3 de piridina y almacenar en recipiente de color ambar.
- 4) Disolución de acetato de plomo.- disolver 10 g de acetato de plomo en 100 cm^3 de agua.
- 5) Zinc.- granulado de 20 - 30 mallas, libre de arsénico.
- 6) Disolución patrón de arsénico, 1000 $\mu\text{gAs}/\text{cm}^3$.- disolver 1.320 g de As_2O_3 en 10 cm^3 de agua con 4 g de sosa en disolución y diluir a 1 litro. De esta disolución preparar diariamente las diluciones requeridas.

- 7) Disolución de nitrato de magnesio.- disolver la cantidad necesaria de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua para obtener una disolución al 50% peso/volumen.
- 8) Acido clorhídrico, concentrado y 6N.

Aparatos:

1. Generador de arsina
2. Lámpara infrarroja
3. Canasta de calentamiento
4. Crisol de porcelana Coors de 50 cm^3
5. Espectrofotómetro
6. Mufla

Técnica:

Pesar de 1-4 g ó .5 de muestra de pescado húmedo ó seco respectivamente en un crisol de Coors, añadir 8 cm^3 de la disolución de nitrato de magnesio, cantidad determinada. Según estudios de los autores, los resultados se muestran en la tabla Núm. 8. Mezclar, preincinerar la muestra colocando el crisol debajo de una lámpara de rayos infrarrojos a una temperatura de 200°C aproximadamente. Tapar el crisol, poner a calentar lentamente en una mufla hasta alcanzar 500°C , dicha temperatura se encontró como la óptima después de un estudio al respecto;

DETERMINACION DE ESTAÑO POR EL METODO DE QUERCETINA

REACTIVOS

Deberán usarse reactivos grado analítico y agua bidestilada:

- 1) Acido sulfúrico, densidad relativa 1.84
- 2) Disolución de ácido sulfúrico 9N: mezclar cuidadosamente 250 cm^3 de ácido sulfúrico (1) con 500 cm^3 de agua, enfriar a la temperatura ambiente y diluir a 1 litro con agua.
- 3) Acido nítrico, densidad relativa 1.42
- 4) Disolución saturada de oxalato de amonio
- 5) Peróxido de hidrógeno al 30 ó 50% m/V
- 6) Disolución de yoduro de potasio 5M: disolver 83 g de yoduro de potasio en agua y diluir a 100 cm^3 . Preparar diariamente.
- 7) Tolueno
- 8) Disolución de hidróxido de sodio ó de potasio, 5 y .1N
- 9) Disolución de ácido clorhídrico 6N
- 10) Disolución de ácido ascórbico al 5% m/V. Preparar semanalmente.

los resultados del efecto de la temperatura se muestran en la tabla Núm. 9. Una vez alcanzada esta temperatura, calcinar alrededor de doce horas. Enfriar, disolver la ceniza con 17 cm^3 de HCl de acuerdo a Evans y diluir el residuo con agua a 35 cm^3 . Transferir una alícuota al matraz generador, añadir 5 cm^3 de HCl concentrado, 2 cm^3 de disolución de yoduro de potasio y 8 gotas de SnCl_2 ; agitar después de cada adición.

Permitir reposar la masa reaccionante por un lapso de 15 min., en que el arsénico como As^{+5} se reduzca a As^{+3} . Impregnar lana de vidrio con 1 cm^3 de disolución de acetato de plomo, pipetear 4 cm^3 de Ag-DDC al tubo receptor. Añadir 3 g de zinc al matraz y rápidamente conectar el tubo de derivación. Colocar el aparato debajo de la lámpara de rayos infrarrojos, elevar la temperatura cuando la reacción inicial haya disminuido aproximadamente 10 min. Controlar la temperatura para que el gas pase por la trampa. Al cabo de 30 min. aproximadamente desmontar el generador y transferir la disolución de Ag-DDC a las celdas. Medir la absorbancia a 535 nm de acuerdo a Stratton. Los patrones preparados contienen de 1 a 7 Mg de arsénico/ cm^3 .

Los resultados del arsénico recuperado se muestran en la tabla Núm. 10. Inicialmente se obtuvo una recuperación del 67% del arsénico añadido; sin embargo de patrones incinerados del arsénico, el 100% fué recuperado.

En la tabla Núm 11 se muestran resultados de las determinaciones de productos marinos empleando la incineración seca. Se presentan en la tabla Núm. 12 valores de las mismas muestras por incineración húmeda.

Los resultados de análisis se encuentran en las tablas Núm. 13 y Núm. 14.

11. Disolución de tiourea al 10% m/V
12. Disolución de quercetina al .2% m/V en etanol al 96%
13. Etanol al 96% destilado
14. Disolución patrón de estaño (IV): disolver .0951 y de cloruro estanoso, (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 20 cm^3 de ácido sulfúrico (1), más 30 cm^3 de peróxido de hidrógeno al 30% (S). Evaporar hasta la aparición de vapores, permitir reposar 10 min. Añadir 43 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado y 50 cm^3 de agua cuidadosamente (emplear un matraz Kjendahl): verter la disolución en un matraz volumétrico de 250 cm^3 conteniendo aproximadamente 50 cm^3 de agua, enjuagar el matraz Kjendahl y llevar a la marca con agua. Esta solución es estable por varios meses almacenada en una botella de polietileno.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de disolución} = 200 \mu\text{g de estaño.}$$

DISOLUCION PATRON DE ESTAÑO (IV)

Preparar las disoluciones de trabajo diariamente, diluir la disolución patrón con ácido sulfúrico (2), para obtener disoluciones conteniendo 20 y 2 $\mu\text{g/cm}^3$ de estaño.

Lavar todo el material de vidrio empleado con ácido clorhídrico (9) y enjuagar con agua bidestilada; los matraces volumétricos, el auto-saca-muestras y demás material de vidrio deberá también permanecer 12 horas en el ácido.

INCINERACION DE LA MUESTRA

Para la determinación de estaño en alimentos enlatados, tales como comida para niños, jugos de fruta y otras muestras fácilmente digeribles, usar ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno conforme a las recomendaciones del Analytical Methods Committee¹. Para muestras que tienen colores naturales ó artificiales, tales como carotenoides y tartrazinos, se prefiere el ácido nítrico como un agente oxidante junto con el ácido sulfúrico.

TECNICA

Después de la incineración húmeda, verter el digerido de ácido sulfúrico en una probeta, añadir ácido sulfúrico para obtener el volumen correspondiente a un cuarto de un matraz volumétrico adecuado. Entonces transferir el ácido al matraz volumétrico, enjuagar el matraz de la incineración y la probeta con agua, la cual se agrega al matraz volumétrico.

(El procedimiento siguiente se deberá llevar a cabo rápidamente y con las menores interrupciones posibles)

Después de enfriar, llenar la marca con agua, tomar una alícuota con pipeta, conteniendo entre 0-400 Mg de estaño, transferir a un embudo de separación y añadir disolución de yoduro de potasio; si hay antimonio presente, la concentración del yoduro en la mezcla deberá ser 1.5 M, para prevenir la coextracción del antimonio. Si no hay antimonio presente, agregar 2.5 cm³ de yoduro de potasio 5 M a 25 cm³ de la disolución digerida diluída, mezclar la disolución y añadir 10 cm³ de tolueno. Agitar la mezcla vigorosamente por 2 min., permitir que se

separen las fases, descargar la fase acuosa; la capa de tolueno se lava sin agitar con 5 cm^3 de una mezcla conteniendo las mismas cantidades de disolución de yoduro de potasio y ácido sulfúrico 9N como el digerido diluido (1 volumen de la disolución de yoduro de potasio a 10 volúmenes del ácido). Descargar la fase acuosa y la capa de tolueno. Se colorea de rosa por el yodo extraído. Repetir el lavado sin agitar, lavar la superficie interna del embudo y descargar la disolución de lavado. Agregar 5 cm^3 de agua y $.5\text{ cm}^3$ de disolución de hidróxido de sodio y sacudir el embudo por 30 s. La capa de tolueno deberá ser incolora, de no ser así, adicionar de solución de hidróxido de sodio de una pipeta graduada hasta desaparecer el color rosa añadir dos gotas en exceso. Anotar el volumen total de la disolución de hidróxido de sodio y sacudir el embudo por 30 s. después de la última adición.

Transferir la fase de hidróxido de sodio cuantitativamente a un matraz volumétrico de 20 cm^3 , descargar el tolueno sobrante, añadir 5 cm^3 de ácido sulfúrico 9N al matraz y mezclar la disolución. Si se emplean más de $.5\text{ cm}^3$ de disolución de hidróxido de sodio para la extracción, añadir un volumen igual de ácido sulfúrico 9N a los 5 cm^3 . La disolución reacidificada se reduce a yoduro al añadir $.5$ ó 1 cm^3 de disolución de ácido ascórbico (10)

Tomar disolución de tiourea con una pipeta graduada de 10 cm^3 , verter parcialmente su contenido en un matraz volumétrico, el cual se lleva a la marca posteriormente.

Dividir el residuo equitativamente en dos matraces volumétricos de 25 cm^3 , transferir 10 cm^3 de esta disolución por medio de una pipeta a uno de los matraces de 25 cm^3 , llevar los 10 cm^3 restantes, enjuagando cuantitativamente con etanol al segundo matraz de 25 cm^3 , llevar a la marca con etanol. Esta última

disolución sirve durante la medición espectrofotométrica sobre colores residuales ó añadidos que puedan estar presentes en la muestra. Al primer matraz de 25 cm³ añadir 2.50 cm³ del reactivo de quercetina y llevar al matraz a la marca con etanol. Se deja reposar la disolución por media hora, si se requiere un coeficiente de variación menor del 1%, controlar la temperatura termostáticamente a $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

La absorbancia se mide a 437 nm, usar celdas de 4 cm si la cantidad de estaño en la muestra está debajo de 20 Mg y celdas de 1 cm para cantidades entre 20 y 400 Mg. Llevar todas las mediciones contra un blanco, que se lleva a través del procedimiento, incluyendo los pasos de extracción. Si se emplea una disolución de referencia fija para todas las mediciones, usar un blanco sin extracción como una referencia para blancos extraídos y muestras. La disolución de blanco sin extraer se prepara al mezclar 320 cm³ de agua con 20 cm³ de ácido sulfúrico (1), enfriar y añadir 200 cm³ de disolución de tiourea y 100 cm³ de disolución de quercetina. Diluir la mezcla a 1 litro con etanol (13).

Se recomienda un control termostático de las celdas, si se desea una precisión mayor del $\pm 1\%$. La absorbancia neta medida de la disolución libre de quercetina se resta la absorbancia neta de la disolución del complejo de quercetina, para corregir por color no originado de la quercetina ó del complejo.

Determinar la cantidad de estaño en la masa de la muestra de una curva de calibración, la cual es lineal al menos dentro del rango considerado hasta 400 μg .

Como la variación de día en día es considerable comparada con

otras contribuciones a la variación total, es aconsejable en cada una de las series, comprobar unos pocos puntos de la curva de calibración, simultáneamente con la medición de la muestra, usando los mismos volúmenes de reactivos para las muestras y los estándares.

DETERMINACION DE ESTAÑO EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DE ABSORCION ATOMICA.

TECNICA

El procedimiento, es el mismo descrito en el método de la queretina excepto que en lugar de emplear hidróxido de sodio se emplea hidróxido de potasio y que la disolución de estanoato es reacidificada con ácido clorhídrico 6M en lugar de ácido sulfúrico 9N. Después de la reacidificación con 5 cm³ de ácido clorhídrico, el color del iodo se elimina con .5 a 1 cm³ de disolución de ácido ascórbico, y el matraz volumétrico es llevado a la marca con agua (20 cm³). No es necesario preparar un control del color ó eliminar la interferencia del fierro con tiourea en este procedimiento y 20 cm³ de disolución se emplean directamente para la medición de absorción atómica. Se recomienda dejar la flama de hidrógeno-aire prendida por 20-30 min. para estabilización antes de efectuar la medición. Las determinaciones de este método se efectuaron en un instrumento Perkin-Elmer 403, el cual con constar de fondo de deuterio es útil, especialmente cerca de el límite de detección. La técnica de soporte se emplea y las mediciones del blanco se realizan después de cada serie de estandar - muestra - estandar. Una concentración de aproximadamente 1.5 µg/cm³ de estaño en la disolución final corresponde a 1% de absorción.

DETERMINACION DE ESTAÑO POR EL METODO DEL DITIOL DE ZINC, MODIFICACIONES DE CLARK

REACTIVOS

Los reactivos deberan ser grado analítico y deberá usarse agua destilada.

- 1) Acido sulfúrico concentrado (1.84)
- 2) Disolución de ácido sulfúrico al 20% en volumen.- verter 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado en agua, enfriar y llevar a 100 cm^3 .
- 3) Disolución de lauril sulfato de sodio.- al 1% en peso en agua.
- 4) Disolución de ditizona.- al .02% en peso en tetracoloruro de carbono, debe prepararse poco antes ó almacenarse en refrigeración.
- 5) Disolución patrón de estaño.- disolver .1000 g de estaño en 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado en caliente hasta la eliminación de vapores. Enfriar, diluir cuidadosamente con 150 cm^3 de agua, enfriar, añadir 65 cm^3 de ácido sulfúrico, enfriar, transferir a un matraz volumétrico de 500 cm^3 y llevar a la marca con agua.
- 6) Disolución patrón de estaño.- transferir 10 cm^3 de la disolución patrón de estaño (5) a un matras volumétrico de 100 cm^3 y llevar a la marca con agua. Preparar diariamente. 1 cm^3 de esta disolución es equivalente a 20 g de estaño.
- 7) Disolución de hidróxido de sodio al 1%, añadir unas gotas de etanol.
- 8) Disolución de ditiol de zinc.- disolver .2 g de ditiol de zinc en 50 cm^3 de la disolución de hidróxido de sodio (7). Añadir 1 cm^3 de ácido tioglicólico, llevar a 100 cm^3 con disolución de hidróxido de sodio. Esta disolución debe

prepararse inmediatamente antes de emplearse.

TECNICA

Pesar la porción de análisis, aproximadamente 10 g, efectuar la incineración húmeda empleando: ácido sulfúrico y ácido nítrico, ó ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido nítrico ó ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al 50%.

Una vez efectuada la oxidación, diluir el residuo con 10 cm³ de agua, calentar a ebullición hasta la aparición de vapores. Transferir a un matraz volumétrico de volúmen tal que pueda tomarse de él una alicuota conteniendo arriba de 30 μ g de estaño sin exceder 150 μ g y que la disolución del matraz no sobrepase el 4% de ácido sulfúrico concentrado, la magnitud de la alicuota óptima es de 20 cm³; transferir la alicuota a un embudo de separación, añadir 5 cm³ de la disolución de ditizona, agitar vigorosamente.

Descargar la capa inferior de ditizona y deshechar, continuar con las extracciones hasta que la ditizona conserve su color verde. Lavar con tres porciones de tetracloruro de carbono y deshechar los lavados, transferir a un matraz volumétrico de 20 cm³ y añadir ácido sulfúrico al 20%, tal que la disolución final contenga entre .7 y 1 cm³ del ácido. Añadir 1 cm³ de la disolución de lauril sulfato de sodio (3), homogenizar, añadir 1 cm³ de la disolución de ditiol de zinc, llevar a al marca con agua, homogenizar, colocar en un baño de agua en ebullición durante un minuto exacto.

Enfriar a la temperatura ambiente por espacio de media hora y

transferir a las celdas de un espectrofotómetro y medir la absorbancia a 535 nm.

Preparar una curva de calibración tomando alicuotas de la disolución patrón de estaño para el ámbito de 30 a 150 μ g de estaño y añadir 5 cm³ de ácido sulfúrico al 20%.

En la tabla Núm. 15 se presentan los resultados de las determinaciones hechas en zanahorias enlatadas, tomando una cantidad de 10 g del alimento, se efectuó el procedimiento con las variantes de la incineración húmeda, con el uso de los ácidos sulfúrico y nítrico; sulfúrico, nítrico y pentónico y ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al 50%.

En la table Núm. 16 se presentan los resultados obtenidos de la determinación en una muestra de 10 g de fruta enlatada.

DETERMINACION DE ESTAÑO EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DEL 3,4-DITIOIOL DE ZINC

REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser grado analítico y se deberá emplear agua destilada.

1. Acido sulfúrico concentrado (1.86)
2. Acido sulfúrico (3+7)
3. Acido nítrico concentrado
4. Acido perclórico concentrado

5. Disolución patrón de estaño.- en un matraz volumétrico de 1 l, disolver .2000 g de estaño un 125 cm^3 de ácido clorhídrico, añadir 200 cm^3 de agua, agregar 250 cm^3 de ácido sulfúrico (2) y llevar a la marca con agua, esta disolución contiene 200 ppm de estaño.

De la disolución anterior transferir 20 cm^3 a un matraz volumétrico de 1 l, añadir 500 cm^3 de ácido sulfúrico (2) y llevar a la marca, esta disolución contiene 4 ppm de estaño.

- 6.- Dodecil sulfato de sodio.- transferir 20 g de dodecil sulfato de sodio a un matraz volumétrico de 1 l, y llevar a la marca con agua y homogenizar.
7. Acido tioglicólico
8. Tolueno 3,4-ditioi 30%.- transferir aproximadamente .075 g (4 gotas de tolueno 3.4-ditioi en un matraz, añadir 4 gotas de ácido tioglicólico, 10 cm^3 de hidróxido de sodio al 5%, homogeneizar y diluir con 15 cm^3 de agua. Esta disolución deberá prepararse diariamente y no debe presentar turbiedad.
9. Mezcla ácido.- ácido clorhídrico y ácido bromhídrico (1+2).
10. Yoduro de potasio.- disolver 200 g de yoduro de potasio en 150 cm^3 de agua y diluir a 1 l.
11. Acido sulfúrico (1+2).
12. Disolución lavadora.- preparar una disolución (3+1) de ácido sulfúrico (12) y yoduro de potasio (11) diariamente.

TECNICA

Pesar 100 g de muestra y colocar en un matraz Erlenmeyer de 500 cm³, colocar perlas de vidrio para controlar la ebullición, añadir 125 cm³ de ácido nítrico (3), y 25 de ácido sulfúrico (1), permitir que repose durante media hora, calentar a ebullición hasta la eliminación de vapores, enfriar, añadir nuevamente 10 cm³ de ácido nítrico y 2 cm³ de ácido perclórico, enfriar, añadir 75 cm³ de agua, permitiendo que resbale por la pared del matraz, calentar a ebullición nuevamente hasta la aparición de vapores y agitar.

Variante de separación del estaño por destilación: colocar un vaso de 30 cm³ en baño de hielo, añadir 25 cm³ de ácido sulfúrico (2), 50 cm³ de agua. Adicionar al matraz 15 cm³ de ácido sulfúrico y 35 cm³ de agua y mezclar. Montar el aparato de destilación fig. 4. Añadir al matraz 45 cm³ de mezcla ácida (10), calentar sobre la placa de calentamiento, destilar hasta ver los vapores de SO₃, permitir transcurrir por 5 min. el calentamiento, de modo que el ácido sulfúrico se mantenga a reflujo en el matraz; bajar un poco el vaso y destilar por espacio de 1 min. Añadir 25 cm³ de ácido nítrico y 3 gotas de ácido perclórico al destilado en el vaso, agitar por medio de la ayuda de un agitador magnético, calentar a ebullición hasta que aparezcan vapores de SO₃, el agua evaporarla y eliminar el perclórico continuando la evaporación cuando cesen los vapores; la disolución restante debe quedar clara.

Variante de separación del estaño por extracción:

En un embudo de separación de 250 cm³ transferir cuantitativamente la muestra diluida con 50 cm³ de agua, lavar el embudo con la disolución de yoduro de potasio e incorporar al embudo, efectuar un último lavado al matraz con 50 cm³ de hexano,

transferir también al embudo, agitar por 1 minuto y medio y permitir la separación de las fases, descargar la fase acuosa, realizar tres a cuatro lavados con porciones de 10 cm^3 de la disolución lavadora (13).

En un vaso de 200 cm^3 de capacidad descargar el embudo y añadir 5 cm^3 de ácido nítrico permitiendo que se evapore el hexano a la temperatura ambiente, posteriormente añadir 4 cm^3 de ácido sulfúrico y 4 gotas de ácido perclórico, tapar con vidrio de reloj, colocar en la placa de calentamiento y eliminar los vapores y el HClO_4 destapando el vaso, tapar y dejar transcurrir 1 minuto para evaporar el ácido sulfúrico.

Retirar de la placa de calentamiento y añadir $.5\text{ cm}^3$ de ácido perclórico, lavar las paredes del vaso y calentar a ebullición, llevando casi a sequedad y diluir con 10 cm^3 de agua.

De las disoluciones obtenidas por cualquiera de los dos variantes, transferir dicha disolución a un matraz volumétrico de 50 cm^3 , añadir 1 cm^3 de la disolución patrón de estaño (6), 3 gotas de ácido tioglicólico y 2 cm^3 de la disolución de dedecil sulfato de sodio; homogeneizar y llevar a la marca con agua. Leer la absorbancia de la disolución anterior a 530 nm .

Los valores obtenidos por la corrida de la curva de calibración se presentan en la table Núm 17.

DETERMINACION DE COBRE POR EL METODO DE DIETIL DITIOCARBAMATO DE DIETIL AMONIO

REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser grado analítico y deberá emplearse agua destilada libre de cobre.

1. Acido sulfúrico 2N
2. Disolución patrón de cobre.- pesar .3930 g de sulfato de cobre pentahidratado, disolver en ácido sulfúrico 2N. 1 cm³ de esta disolución equivale a 100 μ g de cobre. Tomar por medio de una pipeta 10 cm³ de esta disolución y transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm³ y llevar a la marca con ácido sulfúrico 2 N, esta disolución contiene 1 μ g de cobre por cm³.
3. Disolución de dietil ditiocarbamato de dietil amonio.- preparar una disolución al .1% en tetracloruro de carbono.
4. Disolución de edta-citrato de amonio.- pesar 20 g de citrato de amonio y 5 g de EDTA, disolver con agua y transferir a un matraz volumétrico de 100 cm³ y llevar a la marca con agua.
5. Disolución amoniacal 6N.

Nota: Las disoluciones (4) y (5) deberán someterse a purificación por extracción con la disolución (3).

6. Etano al 20%
7. Disolución de hidróxido de sodio .05 N.
8. Indicador de azul de timol.- pesar .1 g de azul de timol y disolver en caliente en 4.5 cm³ de NaOH .05 N y 5 cm³ de etanol; llevar a un volumen final de 250 cm³ con etanol al 20%.

TECNICA

Previa oxidación de la muestra, la oxidación húmeda es lo más recomendable, diluir el residuo y filtrar, tomar una alícuota de 25 cm^3 y transferir a un embudo de separación, añadir 10 cm^3 de EDTA-citrato y 5 gotas de indicador y disolución amoniacal 6N hasta obtener un color verde y enfriar; colocar lana de vidrio en el vástago del embudo. Una vez enfriada la disolución agitar vigorosamente durante 2 minutos previa adición de 15 cm^3 de la disolución de dietil ditio carbamato de dietilamonio.

Permitir la separación de las fases y separar rápidamente la fase orgánica de tetracloruro en una celda de 1 cm. de paso de luz y leer la absorbancia en un espectrofotómetro contra el blanco a 436nm.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de pruebas de la determinación realizados en muestras de leche en polvo se presentan en la tabla Núm. 18 donde se aprecia el porcentaje de cobre recuperado, el cual es bastante aceptable.

En la tabla Núm 19 se tabulan los resultados de pruebas adicionando bismuto a las muestras en cantidades de 20 y $40\text{ }\mu\text{g}$ además de una cantidad de cobre conocida de 10 y $40\text{ }\mu\text{g}$.

DETERMINACION DE MERCURIO POR EL METODO DE DITIZONA

REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser grado analítico de preferencia grado bajo en plomo, se deberá usar agua destilada.

1. Acido nítrico.- ácido nítrico densidad relativa 1.84
2. Acido sulfúrico.- ácido sulfúrico densidad relativa 1.42
3. Acido clorhídrico.- preparar disolución de ácido clorhídrico .1N.
4. Cloroformo
5. Tetracloruro de carbono
6. Disolución patrón de mercurio
7. Disolución de ditizona.- disolución de ditizona al .05% en cloroformo. Esta disolución deberá conservarse en refrigeración y al abrigo de la luz.
8. Disolución de ditizona en tetracloruro de carbono.- transferir 2 cm³ de la disolución anterior a un matraz volumétrico de 100 cm³ de capacidad y llevar a la marca con tetracloruro de carbono. Preparar diariamente.
9. Disolución de ditizona en cloroformo.- de la disolución de ditizona (7) tomar 2 cm³ y llevar a 100 cm³ con cloroformo. Preparar diariamente.
- 10.- Disolución de clorhidrato de hidróxilamina.- disolución acuosa de clorhidrato de hidroxilamina al 20%. Purificar

efectuando extracciones con ditizona (7) y lavar con cloroformo.

11. Disolución de nitrato de sodio.- preparar disolución acuosa al 5%.
12. Acido acético 4N.
13. Disolución de urea al 10%'
14. Disolución de EDTA.- sal disódica al 2.5%.

TECNICA

Pasar la porción de análisis y empleando el aparato de la fig. 5, proceder con la oxidación húmeda utilizando 50 cm³ de ácido nítrico y 5 de sulfúrico.

Calentar suavemente y cuando se alcance la temperatura de 116°C descargar el colector de destilado, continuar, cuidando de mantener húmeda la disolución del matraz, abrir la válvula del colector de modo que regrese al matraz, suspender el calentamiento cuando la disolución ya no se oscurezca. Titular la disolución obtenida (alícuota de 2 cm³) con NaOH con el objeto de conocer la normalidad y diluir hasta obtener una disolución 1N.

Calentar a ebullición, añadir rápidamente una cantidad equivalente al 10% de la masa total de clorhidrato de hidroxilamina y permitir que se enfrie a la temperatura ambiente.

Transferir la disolución a un embudo de separación, añadir

10 cm³ de la disolución de ditizona en tetracloruro de carbono y agitar por espacio de 1 minuto, drenar la capa inferior y recibir en un segundo embudo de separación. Efectuar extracciones empleando 1 cm³ de la disolución de ditizona hasta que la ditizona permanezca de color verde.

Añadir 10 cm³ de la disolución de ácido clorhídrico (3) y 1 cm³ de la disolución de nitrato de sodio (11), agitar vigorosamente durante 1 minuto.

Separar la fase inferior; añadir 1 cm³ de la disolución de clorhidrato de hidroxilamina y dejar en reposo durante 15 min. Añadir 1 cm³ de disolución de una y 1 cm³ de EDTA. Adicionar con ayuda de una microbureta de 10 cm³ de capacidad .5 cm³ de la disolución de ditizona en tetracloruro de carbono ó en cloroformo si hay contenido de cobre. Agitar vigorosamente y permitir que se separen las fases, descargar la capa inferior en un embudo de separación al que previamente se le han adicionado 5 cm³ de ácido acético, continuar las extracciones hasta que la fase inferior sea de color naranja-verdoso, agitar por medio minuto y utilizar .2 cm³ de ditizona, cuando dicha fase sea de color grisáceo se habrá extraído el mercurio totalmente. Anotar el volumen de ditizona gastado y adicionar la cantidad necesaria para obtener un volumen de 4 cm³ de extracto. Transferir el extracto, filtrando a través de lana de vidrio, a una celda de 1 cm. de paso de luz.

Leer la absorbancia a 485 nm contra el blanco. Si se utilizó la disolución de ditizona en cloroformo, leer a 492 nm.

Correr para la curva de calibración alicuotas de la disolución patrón, para el rango de .5 a 10 μ g de mercurio.

RESULTADOS

Los resultados de la determinación analítica efectuada en leche se presentan en las tablas Núm. 20 y Núm. 21 en donde se aprecia el porcentaje de mercurio recuperado, ya que se adicionaron cantidades de 1 a 5 μ g de cloruro mercúrico y de .96 a 5.16 μ g de acetato de fenil mercurio. La determinación empleando 1 μ g de cloruro mercúrico se repitió ya que la primera corrida arrojó resultados bajos atribuidos a la falta de habilidad en la técnica por ser la corrida inicial.

Además en la tabla Núm. 22 se adjuntan los resultados de análisis hechos en manteca enlatada, con muestras de 5 gramos, se adicionaron cantidades de cloruro mercúrico equivalentes a 1 y 2 μ g de mercurio.

DETERMINACION DE COBRE Y MERCURIO POR EL METODO DE LA DITIZONA Y DIETIL DITIO CARBAMATO DE PLOMO

REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser grado analítico y se empleará agua destilada libre de cobre.

1. Disolución de tartrato de sodio y potasio al 5%
2. Disolución de dietilditioicarbamato de plomo.- pesar .05 g de nitrato de plomo, transferir a un embudo de separación de 500 cm³ de capacidad, disolver con agua, añadir 5 cm³ de una disolución de tartrato de sodio y potasio al 5% y .1 g de dietilditioicarbamato de sodio, agitar suavemente, extraer el precipitado formado con una porción de 250 cm³ de cloroformo.

Separar la fase acuosa y lavar el extracto con dos porciones de agua y filtrar el extracto y recibir en un recipiente obscuro.

3. Disolución de ditizona.- preparar una disolución de ditizona en cloroformo al .05%, tomar una porción de esta disolución y diluir con cloroformo para obtener una disolución al .01%.
4. Disolución patrón de cobre.- disolver en agua .1964 g de sulfato de cobre pentahidratado, no eflorecido; añadir ácido clorhídrico suficiente para obtener una normalidad de .1, llevar a 500 cm³ con agua, tomar 1 cm³ de esta disolución y llevar a 100 cm³ con ácido clorhídrico.
5. Disolución de cianuro de potasio.- disolver 20 g de cianuro de potasio en agua, aproximadamente 40 cm³, filtrar la disolución y llevar a 100 cm³.
6. Acido sulfúrico .1N
7. Disolución de hidróxido de amonio 2N

TECNICA

Transferir la porción de la muestra previa oxidación, en un vaso de 250 cm³, conteniendo de 14 a 16 mg de cobre en un volumen de 50 cm³ aproximadamente. Con ayuda de potenciómetro llevar a pH 3 añadiendo hidróxido de amonio concentrado. Transferir cuantitativamente la disolución a un embudo de separación de 250 cm³ de capacidad, extraer el cobre con porciones de 1 cm³ de ditizona, continuar la extracción una vez que la ditizona (2)

permanezca de color verde.

Transferir el extracto de cobre a un vaso de 250 cm³ de capacidad, conteniendo 50 cm³ de ácido sulfúrico .1N, añadir 30 mg de nitrito de sodio con el objeto de destruir el complejo cúprico, calentar a temperatura moderada para evaporar el cloroformo y el HNO₂. Enfriar y añadir 5 cm³ de la disolución de tartrato de sodio y potasio y llevar a pH6 con ayuda de un potenciómetro, agregando hidróxido de amonio 2N.

Transferir la disolución a un embudo de separación, añadir 2 cm³ de cloroformo y drenar la fase clorofórmica.

Añadir porciones de dietil ditiocarbamato de plomo (2) con un volumen total de 5 cm³. Filtrar la capa orgánica y tapar. Medir la absorbancia en un espectrofotómetro, empleando una celda de 1 cm de paso de luz contra un testigo.

Los resultados se encuentran en la tabla Núm. 22A.

DETERMINACION DE MERCURIO POR EL METODO DE REDUCCION SELECTIVA

REACTIVOS

Todos los reactivos deberán ser grado analítico y se empleará únicamente agua destilada.

1. Disolución de ácido sulfúrico al 50%
2. Disolución patrón de mercurio.- disolver .6767 y de cloruro mercurico en ácido sulfúrico al 5% y llevar a un litro.

3. Disolución patrón de trabajo.- disolver una mezcla de 9.0 g de NaCl .7545 y EDTA sal disódica y .063 g de L-Clorhidrato de Asteina en aproximadamente 100 cm³ y transferir con agua a un matraz volumétrico de un litro de capacidad. Tomar con pipeta 1 cm³ de la disolución patrón de mercurio anterior (2) y añadir al matraz, llevar a la marca con agua. Esta disolución es estable por 6 meses si se almacena a una temperatura menor de 5°C. 1 cm³ = .5 μ g de mercurio.
4. Disolución de L-Clorhidrato de Cisteina.- preparar una disolución acuosa al 1%. Esta disolución deberá conservarse en refrigeración y prepararse cada tercer día.
5. Reactivo de cloruro estanoso.- disolver 25 g de SnCl₂ por calentamiento con 30 cm³ de ácido clorhídrico al 20% y una pequeña cantidad de estaño metálico puro y calentar en placa de calentamiento hasta que la disolución sea clara. Transferir todo a un matraz volumétrico de 250 cm³ de capacidad, llevar a la marca con ácido clorhídrico al 20%.
6. Reactivo de cloruro estanoso.- disolver 25 g de SnCl₂ por calentamiento con 30 cm³ de ácido clorhídrico al 20% y una pequeña cantidad de estaño metálico puro, calentar en placa de calentamiento hasta que la disolución sea clara. Transferir todo a un matraz volumétrico de 250 cm³ de capacidad, llevar a la marca con ácido clorhídrico al 20%.
7. Reactivo de cloruro estanoso.- cloruro de cadmio - disolver 25 g de cloruro estanoso en 150 cm³ ácido clorhídrico al 20% con ayuda de una placa de calentamiento,

añadir una pequeña partícula de estaño metálico puro y continuar el calentamiento hasta que la disolución sea clara; disolver 25 g y de CdCl_2 en ácido clorhídrico al 20% y con calentamiento, transferir ambas disoluciones a un matraz volumétrico de 250 cm^3 de capacidad y llevar a la marca con ácido clorhídrico al 20%.

8. Antiespumante.- emplear antiespumante R.D. Dow Corning. Todo el material de vidrio deberá ser lavado con detergente, enjuagando con agua, mojado con ácido nítrico al 20% enjuagando con agua y finalmente con agua destilada.

EQUIPO ADICIONAL

1. Bomba de aire.- capaz de bombear 2.5 l/min .
2. Tubo de ensayo de 200 cm^3 de capacidad con junta Quickfit B34.
3. Cabeza de botella Drechsel Quickfit No MF 28/3/500 modificada con embudo al interior, vástago largo que alcance aproximadamente 1 cm del fondo del tubo de ensayo conectado.
4. Impactores tipo miniatura de 30 cm^3 de capacidad.
5. Rotámetro.- graduado para leer 2 l/min ; la entrada de la celda de gas. Se conectará en serie, por medio de manguera de tygon, a dos impactores miniatura, el impactor adyacente a la celda de gas sirve como trampa de líquido, el otro deberá ser sumergido en hielo conteniendo 10 cm^3

de agua y servirá como absorbedor de vapor de agua, este impactor se conectará al recipiente de reacción Drechsel ensamblado, la salida de la celda de gas se conectará a la bomba a través del rotámetro, el gasto deberá ser 21/min., ó de acuerdo al equipo ó celda.

DIGESTION

Pasar aproximadamente 2.5 g de muestra en un tubo granulado de 50 cm³ de capacidad con tapón esmerilado. Añadir 2.5 cm³ de cisteína HCl al 1%, 2.5 cm³ de NaCl al 20% y 2.5 cm³ de NaOH al 45%. Tapar parcialmente el tubo y digerir en agua hirviendo, hasta disolución de 30 min. a 1 hg diluir a 50 cm³ con agua.

DETERMINACION DE MERCURIO INORGANICO

Del digerido, tomar con pipeta 20 cm³ en un tubo Quickfit de 200 cm³ de capacidad. Conecte el tubo a la cabeza Dreschel previa adición de 1 cm³ de la disolución de cisteína al 1%, 10 cm³ de H₂SO₄ 8 μ g y 2 gotas de antiespumante, si se usan volúmenes pequeños diluir con 20 cm³ de disolución de NaCl al 1%.

Una vez conectado el tren, accionar la bomba de aire, permitir el flujo hasta que los humos del alimento desaparezcan; desconectar el tubo de ensayo, añadir 1 cm³ del reactivo de cloruro estanoso y conectar inmediatamente el tubo y poner en funcionamiento la bomba, adicionar rápidamente 20 cm³ de NaOH al 45% por medio del embudo, anotar el tiempo a partir de esta operación y registrar la absorbancia máxima.

DETERMINACION DE METIL MERCURIO

Exactamente 2 min. después de la adición del hidróxido de sodio en la determinación anterior, desconectar el tubo de ensayo y añadir inmediatamente 10 cm^3 de ácido sulfúrico 8M, girar el tubo para mezclar el contenido, rápidamente agregar 1 cm^3 del reactivo de cloruro estanoso-cloruro de cadmio, conectar lo más pronto posible el tubo y poner en marcha la bomba, añadir por medio del embudo otra porción de NaOH al 45%, registrar la máxima absorbancia. Para la determinación de mercurio total, si no se desea el dato individual, emplear el reactivo $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$ en lugar del SnCl_2 y proceder como en la determinación de mercurio inorgánico.

RESULTADOS

De la determinación analítica de 77 muestras diferentes de pescado se presentan algunos de estos resultados en la tabla Núm. 23.

De tres de estas muestras a las que previamente se determinó el contenido de mercurio inorgánico y metil mercurio, se añadieron: .5, 1 y 2 cm^3 de las disoluciones patrón de mercurio y metil mercurio, de esta manera se pudo conocer la pérdida durante la determinación; los resultados de la recuperación se encuentran en la tabla Núm. 24.

Finalmente en la tabla Núm. 25 se anexan los valores obtenidos para la curva de calibración.

C A P I T U L O V I

TABLAS DE RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES ANALITICAS

T A B L A 1 : COMPUESTOS DEL ARSENICO EMPLEADOS
COMO PLAGUICIDAS.

NOMBRE	SINONIMO T	FORMULA
Trióxido de arsénico	Arsénico blanco	As_2O_3
Arsenito sódico	-	Mezcla
Aceto-meta arsenito de cobre	Verde de París	$Cu (CH_3COO)_2$
Arseniato de plomo	Arseniato de plomo estandar	$PbHAsO_4$
Arseniato básico de plomo	Hidroarseniato de plomo	$Pb_4(PbOH)(AsO_4)_2 \cdot H_2O$
Arseniato cálcico	-	Mezcla
Acido dimetil arsínico	Arsán Acido cacodílico	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Arseniato metílico disódico	-	$Na_2CH_3AsO_3 \cdot 6H_2O$

T A B L A 2 : CANTIDADES DE ARSENICO CONTENIDAS EN
ALGUNAS ESPECIES MARINAS.

ESPECIE	NUMERO DE MUESTRAS	CANTIDADES DE ARSENICO		
		MINIMO	MEDIO	MAXIMO
		μg por gramo de muestra		
ALMEJA	6	.8	.9	3
BACALAO	1	-	-	.3
ESCORPINA	27	.3	.3	2.6
LENGUADO	8	.6	1.1	11.5
LIJA	10	1.7	3	5.6
SALMON	5	-	-	.4
TIBURON	6	1.9	4.5	5.9
TRUCHA	1	-	-	.4

T A B L A 7 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ARSENICO EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DEL DIETILDITIOCARBAMATO DE PLATA

Muestra 20 g	Arsénico añadido Ag p.p.m.		Arsenico recuperado p.p.m. %	
tas idas ne o pescado os productos	20	1	.82	82
	10	.5	.44	88
	10	.5	.41	82
	20	1	.93	93
	2	.1	.08	80
	2	.1	.11	110
tas idas os productos	10	1	.83	83
	10	.5	.44	88
	2	.1	.11	110
tas idas os productos	20	1	1	100
	10	.5	.58	116
	2	.1	.1	100
tas idas os productos	20	1	.98	98
	10	.5	.53	106
	2	.1	.12	120

A B L A 7-A: RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ARSENICO
N ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO OFICIAL DEL AZUL DE
OLIBDENO

Muestra 20 g.	Arsénico añadido Mg. p.p.m.		Arsénico recuperado p.p.m. %	
s as productos	20	.1	.31	31
	10	.5	.36	72
	2	.1	.03	30
s as productos	20	1	.58	58
	10	.5	.12	24
	2	.1	.01	10
s as productos	20	1	.08	80
	10	.5	.34	68
	2	.1	.08	80
s as productos	20	.1	.58	58
	10	.5	.35	70
	2	.1	.06	60



**T A B L A 7-C: RESUMEN DE RESULTADOS DE ANALISIS
DE ARSENICO EN ALIMENTOS POR EL METODO DEL AZUL DE
MOLIBDENO**

sénico .p.m.	Determinación promedio p.p.m.	Porcentaje de Recuperación	Desviación Típica
.28	.275	98.2	.037
.28	.290	103.6	.078
.43	.470	109.3	.061
.46	.430	87.6	.081
.54	.523	93.4	.078
.58	.606	96.9	.103
.64	.580	90.6	.043
.81	.780	96.3	.137
.21	.125	100.4	.163
.29	1.308	100.6	.125
.3	1.243	95.6	.085
.45	1.420	101.4	.139
.55	1.417	91.4	.188
.81	1.725	95.3	.225
.32	2.25	97.	.104
.41	2.46	101.7	.222

T A B L A 8 : RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CANTIDAD AÑADIDA DE $Mg(NO_3)_2$ EN DISOLUCION EN LA DETERMINACION DE ARSENICO POR EL METODO DE NIKOVA DEL Ag-DDC

Muestra de pescado 0g sin añadir pa- rones de arsénico	Cantidad añadida de $Mg(NO_3)_2$ cm ³	As Mg/g
1	0	3
2	0	6.9
3	0	5.1
4	5	6.9
5	5	5.7
6	5	5.4
7	8	7.2
8	8	6.8
9	8	7.7
10	10	7.5
11	10	7.5
12	12	7.3

T A B L A 9 : RESULTADOS DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA
DE CALCINACION EN LA DETERMINACION DE ARSENICO POR EL
METODO DE NIKOVA DEL Ag-DDC

Muestra 40g sin añadir patrones de As	Temperatura ° C	As μg/g
1 Vegetales	420	.25
2 "	420	.25
3 "	460	12.8
4 "	460	15.2
5 "	520	13.1
6 "	520	12.8
7 "	580	13
1 Pescado	420	2.3
2 "	420	2.3
3 "	460	7.7
4 "	460	7
5 "	520	7.2
6 "	520	7

**T A B L A 13: RESULTADOS DE ANALISIS DE LAS DETERMINACION
DE ARSENICO POR EL METODO DEL Ag-DDC DE NIKOVA.**

Muestra	Muestras analizadas	Rango Mg As/g	Promedio	Desviación Típica Mg/g
getal (≈14 g As/g)	8	12.8 - 15.2	13.4	.93
scado A	13	6.2 - 7.7	7	.42
scado B	5	3.9 - 4.8	4.4	.36

T A B L A 14 : RESULTADOS DEL ARSENICO RECUPERADO
EMPLEANDO EL METODO DE NIKOVA

ESTRA (aves)	As añadido p.p.m.	Total del As p.p.m.	Lectura A @ 560
1	0	.0	.009
2	0	.02	.026
3	.1	.08	.054
4	.1	.07	.074
5	.3	.26	.151
7	.6	.51	.294
8	.6	.49	.305
9	.9	.82	.467
10	.9	.78	.465
11	1.2	1.04	.590
12	1.2	1.06	.631
13	1.5	1.32	.759
14	1.5	1.34	.791

T A B L A 19 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION
ANALITICA DE COBRE POR EL METODO DE DIETIL DITIO
CARBONATO DE DIETIL AMONIO

NUMERO DE MUESTRA	CANTIDAD DE COBRE AÑADIDO Mg	CANTIDAD DE BISMUTO AÑADIDO Mg	CANTIDAD DE COB RECUPERADO Mg
1	10	20	9.7
2	10	20	10.1
3	10	20	9.8
4	10	40	10.7
5	10	40	9.7
6	10	40	9.7
7	40	20	39.5
8	40	20	39
9	40	20	40
10	40	40	39.5
11	40	40	39
12	40	40	39.5

T A B L A 15 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ESTAÑO
EN ZANAHORIAS ENLATADAS POR EL METODO DEL DITIOLO DE ZINC

INCINERACION HUMEDA CON:	p.p.m. de Estaño añadido	p.p.m. de estaño recuperado
Acido Sulfúrico y ácido nítrico	10	9.5
Acido sulfúrico	15	19
ácido nítrico y	15	18.5
ácido perclórico	15	16.3
	30	33.5
	30	33
	30	31.3
Acido sulfúrico	15	14.5
y peróxido de	15	14.5
hidrógeno al 50%	15	15.2
	15	15.6
	15	16.2
	30	30.4
	30	30.4
	30	31
	30	28
	30	30
	30	29

T A B L A 1 6 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION
DE ESTAÑO EN FRUTA ENLATADA POR EL METODO DEL DITIOLO
DE ZINC.

p.p.m.
Estaño añadido

p.p.m.
Estaño recuperado

15

12.7

15

13.5

30

28.7

30

29.5

T A B L A 17 : VALORES OBTENIDOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION PARA LA DETERMINACION DE ESTAÑO EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DEL TOLUENO 3,4 - DITIOLO DE ZINC.

Cantidad de Estaño		Absorbancia	Diferencias
Determinada	Real		
1.93	2.02	.200	
4.24	3.99	.044	
7.99	7.99	.083	
19.74	19.93	.205	
39.96	39.93	.415	
60.38	59.92	.627	
80.99	80.03	.841	
99.19	99.83	1.030	
120.37	119.78	1.250	
139.54	139.64	1.449	
159.76	159.73	1.659	
178.06	179.74	1.849	

T A B L A 17-A : RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE
ESTAÑO POR EL METODO DEL TOLUENO 3,4 - DITIOIOL DE
ZINC, VARIANTE DE DESTILACION EN FRUTA

FRUTA	Cantidad de Estaño p.p.m.		DIFERENCIAS
	1° Análisis	2° Análisis	
NARANJA	.035	.035	.000
	.038	.036	.002
	.045	.039	.006
	.075	.074	.001
	.107	.103	.004
	.148	.131	.011
	.187	.196	.009
	.406	.463	.057
	.449	.446	.003
	1.035	1.069	.034
	1.536	1.571	.035
	3.837	3.908	.075
	4.178	4.142	.036
NARANJA	.011	.10	.001
	.020	.20	.000
NARANJA	.129	.137	.008
	.205	.200	.005

T A B L A 7-B : RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE
ESTAÑO POR EL METODO DEL TOLUENO 3,4 - DITIOIOL DE ZINC,
VARIANTE DE EXTRACCION EN FRUTAS

F R U T A	CANTIDAD DE ESTAÑO		D I F E R E N C I A
	1er.Análisis	2° Análisis	
N Z A N A	.024	.026	.002
	.030	.028	.002
	.048	.041	.007
	.064	.064	.000
	.106	.126	.020
	.210	.190	.020
	.238	.238	.008
	.269	.268	.001
	.409	.439	.030
	.440	.420	.020
	1.110	1.089	.021
	1.580	1.617	.037
	1.595	1.602	.007
	1.674	1.641	.033
	2.609	2.571	.038
	3.904	3.939	.035
	4.160	4.276	.116
A	.228	.205	.023
	.263	.248	.015
	.282	.275	.007
	.313	.313	.000
	.447	.440	.007
	.610	.602	.008
	.436	.411	.025

T A B L A 18 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION
ANALITICA DE COBRE POR EL METODO DE DIETIL
CARBONATO DE DIETIL AMONIO

NUMERO DE MUESTRA	CANTIDAD DE COBRE AÑADIDO μg	CANTIDAD DE COBRE RECUPERADO μg
1	10	10.3
2	10	10.0
3	10	10.4
4	40	40.3
5	40	40.6
6	40	40.4

T A B L A 20 : RESULTADO DE LA DETERMINACION
ANALITICA DE MERCURIO POR EL METODO DE LA
DITIZONA

UMERO DE MUESTRA	CLORURO MERCURIO AÑADIDO Mg de Hg	R E C U P E R A C I O N	
		Mg de Ag	Porcentaje
1	1	.90	90
2	1	.85	85
3	1	.82	82
4	1	.88	88
5	1	.85	85
6	2	1.80	90
7	2	1.95	98
8	2	2.09	105
9	2	1.82	91
10	3	2.82	94
11	5	4.75	95
12	5	4.46	89
13	5	4.57	91
14	5	4.30	86
15	5	4.40	88
16	5	4.44	89
1	1	.96	96
2	1	1.02	102
3	1	1	100
4	1	.98	98
5	1	.99	99

T A B L A 21 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION
ANALITICA DE MERCURIO POR EL METODO DE DITIZONA

NUMERO DE MUESTRA	CLORURO MERCURIO AÑADIDO µg de Hg	R E C U P E R A C I O N	
		µg de Hg	%
1	.96	.95	99
2	.96	.98	102
3	1.03	1.09	106
4	1.92	1.88	98
5	1.92	2.00	104
6	2.88	2.57	89
7	2.88	2.69	93
8	2	1.90	95
9	5.16	4.69	91

T A B L A 22 : RESULTADOS DE LA DETERMINACION
ANALITICA DE MERCURIO EN MANTECA ENLATADA POR EL
METODO DE DITIZONA

NUMERO DE MUESTRA	CLORURO MERCURICO AÑADIDO Mg de Hg	R E C U P E R A C I O N	
		Mg de Hg	%
1	1	1.04	104
2	1	1.04	104
3	1	.97	97
4	2	2.05	103
5	2	1.90	95
6	2	1.86	93

T A B L A 22-A : RESULTADO DE LA DETERMINACION DE COBRE
EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DE LA DITIZONA Y EL
DITIL DITOCARBONATO DE PLOMO

PO DE UESTRA	C A N T I D A D D E C O B R E		
	AÑADIDO Mg	PRESENTE Mg	RECUPERADO %
ADO	2 - 5	2.6 - 13.9	87 - 104
MAR	3	30 - 36	101 - 104
RON	3	30 - 36	91 - 96
E EN VO	2 - 5	1.5 - 2	87 - 100

T A B L A 23 :RESULTADOS DE LA DETERMINACION
ANALITICA POR EL METODO DE REDUCCION SELECTIVA
Y EL METODO DEL PERMANGANATO

E S T R A	METODO DE REDUCCION SELECTIVA			METODO DEL PERMANGANATO
	MERCURIO INORGANICO	METIL MERCURIO	MERCURIO TOTAL	MERCURIO TOTAL
1	.14	.18	.32	.39
2	.02	.38	.40	.47
3	.02	.09	.11	.11
4	.02	.45	.47	.43
5	.12	.20	.32	.42
6	.14	.21	.35	.30
7	.10	.22	.32	.43
8	.27	.36	.63	.98
9	.21	.28	.50	.86
10	.28	.32	.60	.79
11	.14	.24	.38	.33
12	.29	.27	.46	.35
13	.09	.11	.20	.22
14	.11	.20	.31	.30
15	.21	.41	.62	.60
16	.20	.32	.52	.53
17	.27	.50	.77	.85
18	.05	.18	.23	.21
19	.12	.18	.30	.33
20	.23	.47	.70	.57
21	.08	.33	.41	.43
22	.02	.51	.53	.49
23	.07	.12	.19	.20
24	.11	.21	.31	.35
25	.21	.27	.48	.40

T A B L A 24 : RECUPERACION DE MERCURIO INORGANICO
Y METIL MERCURIO AÑADIDO A MUESTRAS DE PESCADO

NÚMERO DE LA MUESTRA	CANTIDAD Hg mg	AÑADIDA Metil Hg mg de Hg	PROMEDIO RECUPERADO	
			Hg	Metil Hg
3	<u>.200</u>	<u>.192</u>	<u>95.2</u> (91 - 99.8)	<u>93.8</u> 90.4 - 95.7
7	<u>.500</u>	<u>.480</u>	<u>100.1</u> (93.5 - 105.5)	<u>102.2</u> 95.2 - 106.6

T A B L A 25 : RESULTADOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION
DEL METODO DE DETERMINACION ANALITICA DE MERCURIO POR
REDUCCION SELECTIVA

Metil Hg µg de Hg	% de Absorbancia		% de Absorbancia corregido	
	Hg	Metil Hg	Hg	Metil Hg
0.00	3.7	5.9	0.0	0.0
0.24	12.5	13.4	8.8	7.5
0.48	21.5	20.7	17.8	14.8
0.96	35.7	32.8	32	26.9

T A B L A 27 : RESULTADO DE LA DETERMINACION DE ESTAÑO
EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO DE ABSORCION ATOMICA

E S T R A

μ g Sn/g de muestra

	Total	Añadido	Contenido	Diferencia
o picado	8.6	0	8.6	
I	16.4	8	8.4	-.2
o picado	11.9	0	11.9	
II	21.3	8	13.3	+1.4
picada y	24	0	24	
- lata I	31.4	8	23.4	-.6
picada y	23.4	0	23.4	
- Lata II	31.4	8	23.4	0
les y carne	18.4	0	18.4	
a I	25.6	8	17.6	-.8
les y carne	9.4	0	9.4	
II	17.2	8	9.2	-.2
e manzana	61.6	0	61.6	
I	79.2	16	63.2	+1.6
e manzana	71.6	0	71.6	
ta II	86.6	16	70.6	-1
e manzana	94.2	0	94.2	
ata III	109.4	16	93.4	-.8
e manzana	.9	0	.9	
a IV	7.6	8	-.4	-.5

Diferencia media :

- .1 $\pm$.3

T A B L A 27-A : RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE
ESTAÑO EN ALIMENTOS ENLATADOS POR EL METODO ESPECTRO
FOTOMETRICO DE LA QUERCETIVA

M U E S T R A	μg Sn/g DE MUESTRA			
	Total	Añadido	Contenido	Diferenci
do picado	8.4	0	8.4	+ .5
a I	16.5	8	8.5	
do picado	11.4	0	11.4	-.5
a II	18.9	8	10.9	
picada y	24	0	24	-1.1
, lata I	30.9	8	22.9	
picada y	24.2	0	24.2	+2.8
, lata II	35	8	27	
les y carne	17.7	0	17.7	
a I	24.9	8	16.9	-.8
les y carne	12.3	0	12.3	
a II	20	8	12	-.3
e manzana	71.2	0	71.2	
a I	84.4	16	68.4	-2.8
e manzana	70.6	0	70.6	
a II	88.6	16	72.6	+2
e manzana	97	0	97	
a III	112	16	96	-1
e manzana	11.3	0	1.3	
a IV	8.7	8	7	-.6

Diferencia media:

- .22 ±

m-H ₂ SO	0,1	1,0	2,25	4,40	10,0
Absorbancia relativa					
a 0,1 m-H ₂ SO ₄	1	0,915	0,786	0,550	0,350

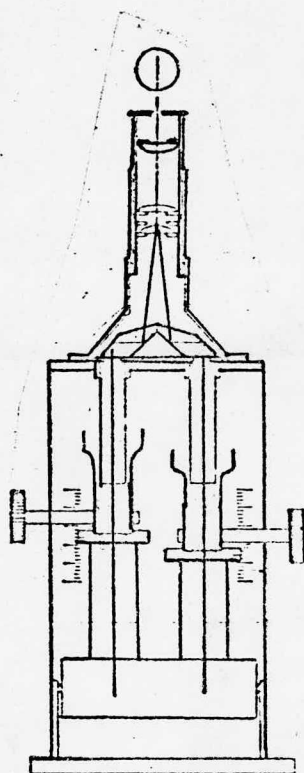


Fig. COLORIMETRO DUBOSCQ.

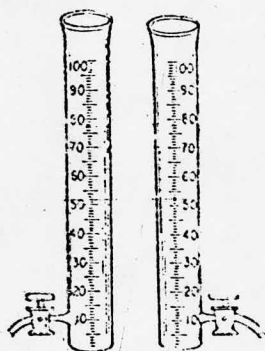


Fig. CELDAS DE COMPARACION.

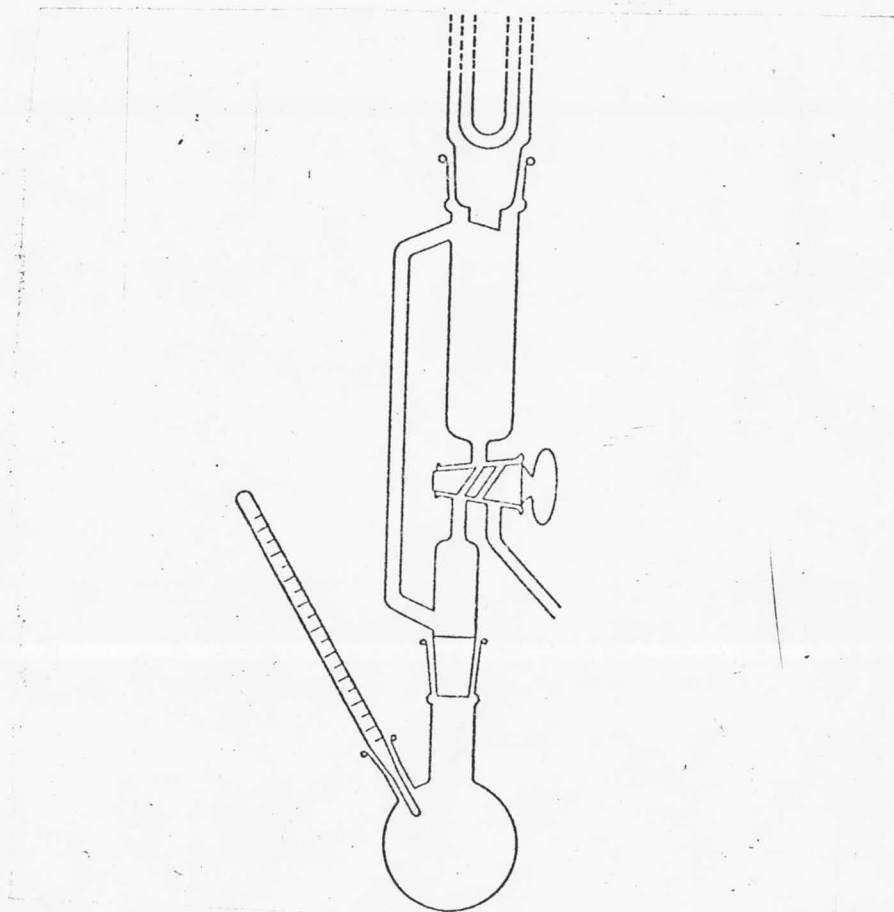
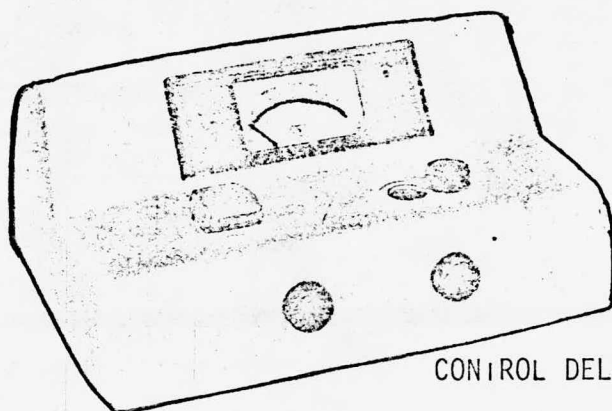


Fig. APARATU PARA OXIDACION DE MAIERIA ORGANICA

ENEDORDE
ELDA



SELECTOR DE LONGITUD DE
ONDA

CONTROL DEL 100 %

CONTROL DEL CERO

FOTOTUBO

'''

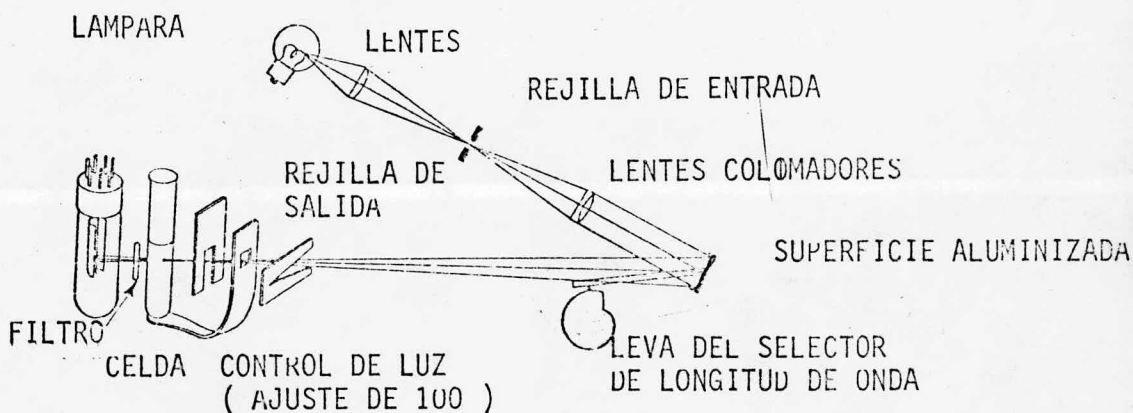


Fig. ESPECTROFOTOMETRO SPECTONIC "20" BAUSCH & LOMB
DIAGRAMA OPTICO.

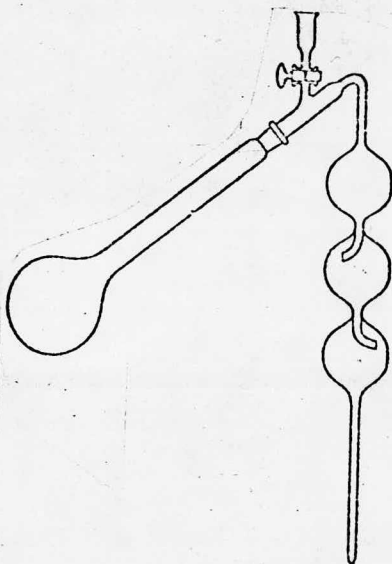


Fig. APARATO PARA DESTILACION DE ARSENICO

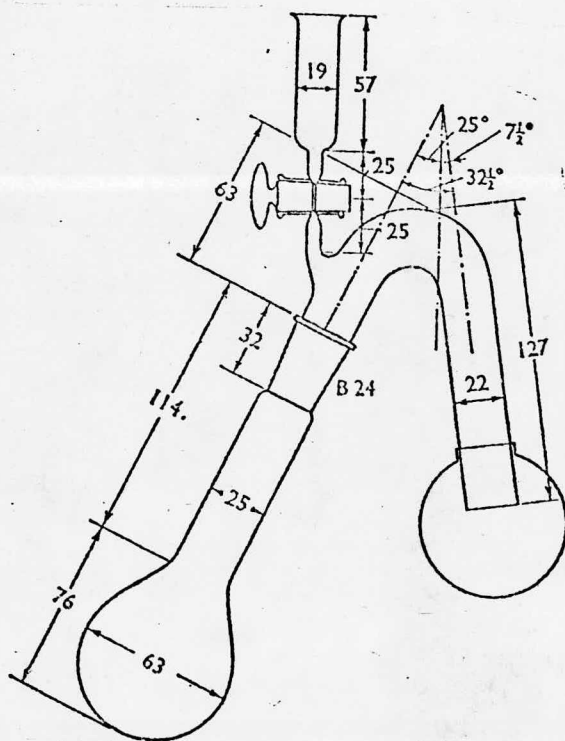


Fig. APARATO PARA OXIDACION DE MATERIA ORGANICA

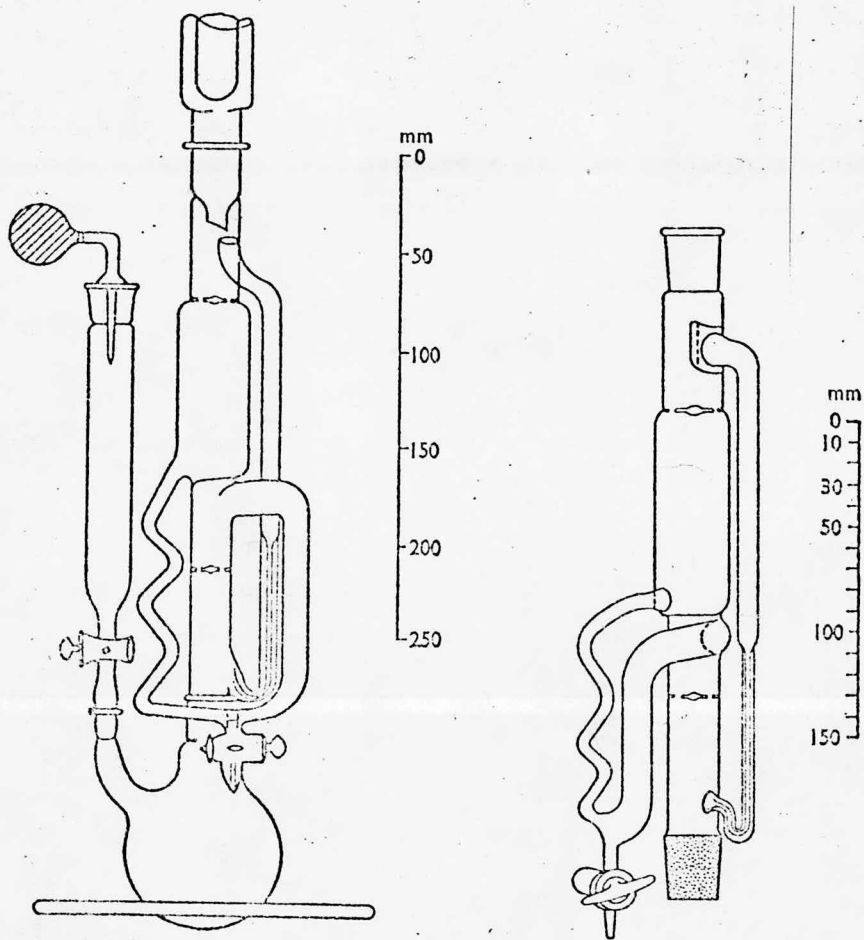


Fig. APARATOS PARA DESTILACION DE ARSENICO

C A P I T U L O V I I

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES DE LA DETERMINACION DE ARSENICO POR EL METODO MODIFICADO DE HUNDLEY DEL Ag-DDC

La coloración roja producida por la reacción entre la arsina y el Ag-DDC, tuvo tendencia lineal en el rango comprendido de 1 a 20 μ g de arsénico.

Aunque sólo en 4 diferentes tipos de alimentos se determinó la recuperación de muestras con patrones de arsénico, toda clase de alimentos se sometieron a estudio por Hundley y no se obtuvieron interferencias significativas en la determinación de arsénico. Este método presentado y sus resultados se pueden comparar con resultados obtenidos por el método oficial, procedimiento de incineración húmedo, determinación colorimétrica empleando hipobromito de sodio y azul de molibdeno como reactivos; el método oficial requiere un promedio de 80 horas para el análisis de 12 categorías de alimentos que incluyen la dieta total. El mismo número de análisis puede realizarse en 20 ó 24 horas empleando este método del Ag-DDC.

Con un valor de absorbancia de .5 como el valor límite para realizar una lectura fotométrica el método oficial tiene una sensibilidad mínima de 4 μ g ó sea .20 ppm de una muestra de 20 g. El método que presenta Hundley tiene una sensibilidad mínima de .75 μ g ó .04 ppm en la misma base. De las tablas Núms. 7 y 7A pueden observarse los resultados de las determinaciones hechas con el método modificado de Hundley del Ag-DDC y el método oficial del azul de molibdeno respectivamente; dichas determinaciones se efectuaron con 20 g de muestras iguales de alimentos. El porcentaje de arsénico recuperado, como se aprecia en dichas tablas, es considerablemente mayor en el método propuesto por Hundley. El complejo de color rojo que se forma es estable hasta

4 horas; pero se desvanece si pasa de ese lapso. Sin embargo sólo fue notada una pérdida de 10% en la absorbancia después de 24 horas.

CONCLUSIONES DEL METODO DE NIKOVA Y LYASKOVSKAYA

De acuerdo a los resultados de la tabla Núm.13 en que se presentan los resultados de determinaciones hechas por este método, con desviaciones típicas de .36 a .93 puede notarse que la precisión del método está dentro de un rango aceptable considerando también que la técnica de incineración seca es más rápida y puede aplicarse a muestras grandes.

En la tabla Núm.10 se aprecia que para este método no existen pérdidas apreciables del arsénico añadido. Además se observa que los resultados del análisis son más altos que los obtenidos por la técnica de incineración húmeda; resultados que se muestran en las tablas Núms. 11 y 12 respectivamente, obtenidas de productos marinos, se denota el inconveniente de la técnica de incineración húmeda.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECISION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO PARA ESTAÑO

Los pasos analíticos individuales que contribuyen a la precisión del método se muestran en la tabla Núm. 27-A y se basan en mediciones hechas en celdas de 1 cm. en el rango de 0 a 60 μ g por 50 cm³ de volumen final, en las que la desviación estandar absoluta es virtualmente independiente de la concentración de estaño, por lo que las desviaciones estandares para las mediciones simples, S_a , son directamente comparables.

Los grados de libertad dados son los empleados para la determinación de los valores de S_A . Para la medición espectrofotométrica (paso A), el error en la lectura del instrumento es el factor limitante. La desviación estandar es baja y escasamente contribuye al error en el método completo; ya antes se indicó que el material de vidrio debiese estar completamente limpio.

Un cierto incremento en la desviación resulta de permitir que las disoluciones reposaran en los matraces volumétricos, (paso B). Sin embargo más marcado el incremento que se deriva de la adición del reactivo tomador del complejo y la mezcla de las disoluciones finales (paso C), el cual refleja la variación en la absorbancia del mismo reactivo de quercetina. No obstante si la absorción máxima de la quercetina sin reaccionar es a 40 nm, la contribución a la absorción a 437 nm es aún significativa.

Medida en celdas de 1 cm contra agua, es la absorción blanco, aumenta a .09 unidades de absorbancia a 437 nm, la cual corresponde a una absorbancia neta de 30 μ g de estaño como el complejo de quercetina estaño. En consecuencia un error del 1% al medir el reactivo de quercetina por la pipeta, da una contribución al error total de .3 μ g por 50 cm³ de disolución final, esto explica parcialmente el incremento notado del paso C en la tabla Núm. 26.

Es sorprendente el notar que los procedimientos de extracción e incineración, pasos D y E, no contribuyen marcadamente a la desviación estandar. Así para el paso de extracción solo, ha sido verificado por experimentos adicionales en los cuales se emplearon celdas de 4 cm. para las mediciones. Los resultados se muestran en la tabla Núm. 27 en que son comparados los resultados para absorbancia y pendientes de las curvas de las disoluciones estandar de estaño con y sin previa extracción (KorvÁnek ¹²). Basándose en estos resultados se calcularon las

curvas siguientes sin extracción:

$$Y_1 = .003 + .0162 X \quad S_{y.x} = .0042 \text{ unidades de absorbancia}$$

$$Y_2 = 0 + .013X \quad S_{y.x} = .0033 \text{ unidades de absorbancia}$$

En ambos casos, la desviación estandar de las mediciones simples corresponde aproximadamente a .25 mg de estaño (en 50 cm³ de disolución final. Por ejemplo, la desviación estandar no se ve afectada por el procedimiento de extracción como tal, entre el rango probado de 0 a 10 mg de estaño por 50 cm³.

Sin embargo se nota una diferencia entre las dos series de resultados de la tabla Núm. 27. Cuando la extracción se incluye en el procedimiento, la pendiente de la curva de calibración es aproximadamente 20% más baja, que con la formación del complejo y la medición sola. Como la extracción involucra tres subpasos, extracción del yoduro de estaño (IV) reextracción de estanato y reacidificación; es de interés notar que el decremento de la pendiente puede obtenerse de la misma magnitud sin extracción, pero por la adición directa de la misma cantidad de hidróxido de sodio a la disolución de estaño (IV), así como se usó en la extracción yoduro de estaño (IV) del tolueno, seguida de la acidificación con ácido sulfúrico, el cual indica que la pérdida en absorbancia y el decremento en la pendiente son causados por los cambios ácido-alcalino-ácido, más que por un proceso de extracción incompleto.

También de la tabla Núm. 26, aparece una variación día a día considerable, medida por el marcado incremento en la desviación estandar cuando se compararon los resultados obtenidos por el procedimiento analítico completo, durante evaluaciones en días

consecutivos. Esta variación ocurre cuando la extracción se incluye. Se encontró que si la disolución final se hace de acuerdo a Korvánck¹² sin extracción previa, la variación de día a día se reduce, lo cual indica que la principal dificultad en la determinación cuantitativa de estaño es la tendencia a la hidrólisis ó polimerización ó ambos.

Estos efectos se vuelven aparentes cuando las disoluciones de estaño (IV) que están aproximadamente neutras, ó en las que agentes complejantes no están presente, tales como la quercetina, se dejan por más de unos pocos minutos.

Durante el procedimiento de extracción, las disoluciones se ajustan más allá del pH neutral, dos veces, en el tratamiento mostrado anteriormente, aparentemente decrece la concentración pero no necesariamente la desviación estándar. Así se explica la considerable variación día a día; se enfatiza la necesidad de llevar a cabo rápidamente como sea posible y con pocas interrupciones, los pasos para el procedimiento de extracción.

Para las mediciones de más de 60 μg por 50 cm^3 de disolución final, el error absoluto termina de ser prácticamente independiente para que el error tienda a ser proporcional a la concentración. Una de las razones de este efecto es la influencia de la temperatura sobre la medición espectrofotométrica.

Investigaciones en la dependencia de la temperatura, muestran, que mientras la absorbancia de la disolución blanco no extraída fué prácticamente independiente de la temperatura entre el rango de 25 a 40°C, la absorbancia del complejo quercetina estaño decrece relativamente, aproximadamente 1.1%, por cada grado centígrado de incremento en la temperatura. El cambio de

densidad, se incrementa .07% por 1°C, mientras la dependencia de la temperatura de las disoluciones del complejo quercetina estaño se encontró que era revisible, se notó un pequeño incremento irrevisible en la absorbancia, cuando las disoluciones blanco extraídas fueron guardadas por algunos minutos en el haz de luz del espectrofotómetro. Este incremento (aproximadamente 1% de la absorbancia cambia, durante 20 minutos, medida contra agua), esto puede verse a cualquier nivel que la temperatura se incremente ó decremente y se debe probablemente a la falsa liberación de iodo causada por la luz. Consecuentemente el uso de blancos sin extracción es recomendable si se usan referencias fijas y control termostático de las celdas, durante la medición espectrofotométricamente si se desea precisión abajo de 1% relativo.

RANGO DE TRABAJO DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO, PARA DETERMINACION DE ESTAÑO

De las observaciones anteriores puede basarse un estimado del límite de detección del método.

De los resultados dados en la tabla Núm. 2 puede notarse que la ley de Beer se obedece al menos hasta 1 μ g de estaño (por 50 cm^3 de disolución final) y de la tabla Núm 1 que la desviación estandar, para pequeñas muestras (hasta 1 μ g ó tal vez más y conteniendo menos de 60 μ g de estaño) es aproximadamente 0.4 μ g de estaño por 50 cm^3 de disolución final. Si se usan celdas de 4 cm corresponde a .25 g de estaño. Consecuentemente la más pequeña cantidad de estaño absoluta que puede detectarse en pequeñas muestras con un pequeño número razonable de determinaciones replica, es de 1 μ g aproximadamente. Para muestras

más grandes por ejemplo, aquellas determinaciones de organo-estaño en vegetales.

El rango de trabajo de este método en que no se encuentra desviación significativa de la linealidad de la curva de calibración, es de 1 a 400 μg aproximadamente (por 50 cm^3 de disolución final).

PROCESOS DE RANGO ESTIMADO DE TRABAJO DEL METODO DE ABSORCION ATOMICA

En este método la sensibilidad es más grande después de extracción ($S_{1\%A} = 1.4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) que sin previa extracción ($S_{1\%A} = 2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) y además el uso del corrector de fondo de deuterio importante, especialmente en el rango de baja concentración (debajo de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$), cuando se ha encontrado experimentalmente de 4 a 5 veces una baja de la desviación estandar de una medición simple. Para mediciones de disoluciones patrón a 224.6nm esta desviación estandar es de $.08 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, correspondiente a $1.6 \mu\text{g}$ por 20 cm^3 de volumen final. La desviación estandar correspondiente para el método de la quercetina es de $.4 \mu\text{g}$ por 50 cm^3 de volumen final, por ejemplo, por análisis de disoluciones patrón, la detección límite de este método es aproximadamente cuatro veces más baja que el del método de absorción atómica. Con concentraciones más altas de estaño la comparación se hace más cerrada, ó al contrario, como se muestra abajo. El límite superior de la parte lineal de la curva patrón, es aproximadamente 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ por 2000 μg en 20 cm^3 de volumen final de disolución.

COMPARACION DE LOS METODOS QUERCETINA ESPECTROFOTOMETRICO Y DE ABSORCION ATOMICA, PARA LA DETERMINACION DE ESTAÑO EN ALIMENTOS ENLATADOS.

Dos submuestras de 10 g de cada una de varios productos alimenticios enlatados fueron incineradas con 10 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, más la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para la incineración completa; 80 μ g de estaño como estaño IV en disolución, se añadieron a una submuestra de cada lata. Después de la incineración con ácido sulfúrico y agua para dar un volumen de 50 cm³ de 25% V/V de ácido sulfúrico. De estas disoluciones, 25 cm³ se emplearon para la determinación por quercetina y los otros 25 cm³ para la determinación por absorción atómica; ambos después de extracción como se mencionó arriba (porque del alto contenido de estaño esperado de latas I, II y III (no laqueado) de pure de manzana, solamente dos muestras de 5 g fueron incineradas y las fracciones correspondientes a .5 g de muestra fueron extraídas).

En promedio, tres latas (de seis submuestras) se examinaron por día, junto con reactivos estandar y blancos. La comparación del incremento de absorbancia correspondiente al estaño añadido a las submuestras con la pendiente de la curva estandar obtenida el mismo día no muestra diferencia significativa entre unas patrón internas ó externas, por ejemplo, no hay diferencia significativa del 100% recobrado del estaño añadido. Consecuentemente la pendiente promedio de curvas estandar internas y externas se emplearon para el cálculo del estaño contenido en las disoluciones de las muestras. Es decir se obtuvieron resultados en el rango de 5 a 175 μ g de estaño por 50 cm³ de disolución final, incluyendo las cantidades de estaño añadido.

Después de restar estas cantidades, los resultados netos expresados en microgramos por gramo de muestra estuvieron en el rango de 1 a 100 μ g/g como se muestra en la tabla Núm. 28 y en la

Núm. 29.

Así el rango de las concentraciones medidas directamente de 5 a 175 g por 50 cm³ está más allá del rango en la tabla Núm. 26, la desviación estandar de esta tabla no se puede aplicar directamente a los resultados de las muestras de los alimentos enaltados, como un estimado de la desviación estandar. Sin embargo, conclusiones convenientes a la exactitud y forma de los métodos pueden estimarse como sigue.

Como se mencionó antes, la comparación de las pendientes de curvas estandar internas y externas no revelan una desviación significativa del 100% del estaño que se recupera del añadido, lo cual se conforma por el cálculo de las diferencias medias entre los resultados netos de pares de submuestras, después de restar la cantidad de estaño añadido. Previendo que la distribución normal aproximada de las diferencias obtenidas; estas diferencias se muestran en la tabla Núm. 26 y en la Núm. 29 junto con su desviación estandar y no son diferentes de cero para cada uno de los métodos en forma significativa.

Además las diferencias medias entre los resultados por espectrofotométrico de quercetina y absorción atómica (ambos sin adición de estandares) se calculó; la comparación con la desviación estandar muestra la diferencia media que no se desvía significativamente de cero, los resultados arrojados por los métodos de la quercetina y absorción atómica no son significativamente diferentes. Hay que notar que la diferencia media y la desviación estandar correspondiente son más pequeños para la determinación por absorción atómica que para el método espectrofotométrico de la quercetina, aunque la diferencia no es significativa hay una tendencia en dirección contraria que

encuentra cerca los límites de detección de los métodos.

Consecuentemente considerando el rango que se cubre para las muestras de alimentos, el método de absorción atómica es menos preciso que el método espectrofotométrico de la quercetina.

En conclusión, mientras el método espectrofotométrico se prefiere para muy bajas concentraciones de estaño, los métodos espectrofotométrico y de absorción atómica se emplean igualmente para la determinación de estaño; en las concentraciones que normalmente se encuentran en los alimentos enlatados.

Diferencias del método de (a) - Diferencias del método de (b)
La quercetina - Absorción atómica

(a)	(b)	(a)-(b)
+1.1	-.2	-.2
-.5	+1.4	-.5
-1.1	1.6	0
+2.8	0	+.8
-.8	-.8	-.7
-.3	-.2	+2.9
-2.8	+1.6	+9.6
+2	-1	-1
-1	-.8	+2.8
-.6	-.5	+.4
diferencia media		
-.22	-.1	.5
±.5	±.3	±.5

CONCLUSIONES DEL METODO DE DETERMINACION DE ESTAÑO DEL 3,4-DITIOIOL DE ZINC.

De los resultados obtenidos por el primer método, ditiol de zinc, puede observarse que la variante de la incineración húmeda, empleando la mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno origina resultados más exactos que con el empleo del ácido nítrico, pudiéndose notar que se obtienen resultados altos y bajos, la causa es debido a la formación de estannatos insolubles, lo cual se evita empleando una cantidad mínima de ácido nítrico y eliminando al final del ácido sulfúrico. Sin embargo por otra parte cuando se determina organoestaño se recomienda tener suficiente ácido nítrico aproximadamente la misma cantidad de agua. Como conclusión puede decirse que para los análisis de alimentos, se recomienda el empleo de una cantidad mínima de ácido nítrico.

El método del 3,4-Ditiol de zinc, con un rango más amplio de aplicación que el anterior se tienen tabulados los puntos de la curva de calibración en que la desviación estandar para el rango comprendido entre 2 a 40 g fué de .16 g siendo para 40 a 180 g de .6 g lo cual indica la precisión del método en ese rango.

De las variaciones de destilación y extracción puede observarse de las tablas Núms. 17-A y 17-B que no hay gran diferencia y la precisión es mayor para bajas cantidades de estaño. Para el rango de 2 a 180 g de estaño. De las determinaciones por la variante de destilación del estaño en la tabla Núm. 17-A se muestran los resultados de análisis por duplicado, hechos en diferentes frutas enlatadas.

De la variante de extracción de ese mismo método se tienen los datos en la tabla Núm. 17-B.

Cabe notar que si la muestra contiene una cantidad inferior a .05 ppm se necesita agregar estaño para determinar dicha concentración.

CONCLUSIONES DEL METODO DE DIETILDITIOCARBAMATO DE DIETILAMONIO PARA DETERMINACION DE COBRE.

El método de resultados considerablemente exactos de acuerdo a los resultados de la tabla Núm. 18, se tienen valores promedio de 101.7% en la recuperación, lo cual indica una mayor exactitud que en otros métodos como en el de dietilditiocarbamato de plomo con 95.4%.

De la tabla Núm. 19 se puede ver que los porcentajes de la recuperación son también bastante aceptables pese a la gran cantidad de bismuto añadido, por lo mismo la IUPAC lo recomienda como el más aceptable de los métodos de los dietilditiocarbamatos. más aceptable que el método empleando dibenzilditiocarbamato de zinc.

CONCLUSIONES DEL METODO DE LA DITIZONA PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO.

De las tablas de resultados puede apreciarse que la recuperación de mercurio es bastante buena, ya que el procedimiento de preparación de la muestra, en la fase de la destrucción de materia orgánica se reducen las pérdidas por volatilización al emplear el aparato que se indica. En general se obtiene un valor promedio del 95.5% de recuperación lo cual se considera aceptable, además de tener la ventaja de poder detectar cantidades de .5 μ g y en muestras con un alto contenido de cobre, de 60 μ g, y aplicable a la mayoría de tipos de alimentos enlatados.

En el caso de la determinación en manteca enlatada se encontró que la recuperación fué excelente, ya que dió un valor promedio del 99.3% de recuperación, según los resultados obtenidos en la tabla Núm. 22.

CONCLUSIONES DEL METODO DE LA DITIZONA Y DIETIL DITIOCARBAMATO DE PLOMO PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO.

Los resultados obtenidos de alimentos enlatados se presentan en la tabla Núm. 1, de muestras de pescado enlatado como sardina, salmón, bacalao y atún se efectuaron 32 determinaciones, se adicionaron estos patrones de cobre de 2 a 5 μ g encontrándose una recuperación de 87 al 104%, empleandose cantidades de muestra de 25 a 50 g. Las determinaciones de cobre en calamar enlatado dieron resultados ligeramente altos, siendo que en camarón se obtuvieron resultados ligeramente bajos, en dos determinaciones que se efectuaron en cada uno.

El método se aplicó también en leche en polvo en que pueden verse resultados bastante aceptables de 14 determinaciones realizadas y variando la cantidad de cobre añadido. Las cantidades de muestras fueron de 15 g. El porcentaje promedio de la recuperación del cobre añadido fué de 95.4%.

CONCLUSIONES DEL METODO DE REDUCCION SELECTIVA PARA DETERMINACION DE MERCURIO.

De acuerdo a los resultados de la determinación se puede apreciar fundamentalmente que la recuperación de mercurio, inorgánica y como metil mercurio fué de 98.6 y -9.7% respectivamente, que implica que las pérdidas son mínimas.

Comparando los resultados de las determinaciones efectuadas por

este método con los realizados por el método del permanganato, tabla Núm. 23, se encontró por pruebas estadísticas realizadas que no existe una diferencia significativa entre los dos métodos; sin embargo se tiene la ventaja de obtener una rutina más ágil cuando se requiere analizar un número considerable de muestras de alimentos, además no requiere de equipo muy sofisticado, como ejemplo se puede citar que se logran efectuar 20 determinaciones en dos días, desde la preparación del equipo. A diferencia por ejemplo, del método de la Joint Mercury Residues Panel. Con él se consiguen hacer de 2 a 4 determinaciones por día. Otro atractivo del método, es la digestión, la cual se lleva a cabo a condiciones moderadas, a una temperatura menor a 100°C, con lo cual se reducen las pérdidas, que pueden atribuirse a volatilización en otros métodos.

La reproducibilidad del método se encuentra excelente, para una muestra se obtuvo un valor promedio de .209 con una desviación estandar de .0122, es decir una desviación del 5.8%, para la determinación del metil mercurio la medida fué de .502, .0195 la desviación estandar, o sea el 3.9% y finalmente la media del contenido de mercurio total fué de 58.36% con una desviación de 1.283 correspondiente al 2.2%.

La sensibilidad para el mercurio inorgánico y metil mercurio es de .029 y .033 g cuando hay una desviación de la absorbancia de 1%, en muestras con desviación de un 10% en la absorbancia se estima que el error es menor al 10%, a diferencia de otros métodos en que el error es mayor.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lebanc, Patric J., y Jackson, Adrian L. J. Ass. off. Anal. Chem., 56, 383 (1973).
- 2.- Chapman A.C., y Linden, H. Analyst, 51, 563 (1926)
- 3.- Dick, J., y Pugsley, L.I. Can. J. Res., 28, 199 (1950)
- 4.- Ellis, M.M. Copeia, 2, 97 (1934)
- 5.- Fernandez del Riego. A. Bol. Inst. Espan. Oceanogr., 134, 3, (1968)
- 6.- Fukai, R. y Meinke, W.W. Nature, 184, 815 (1959)
- 7.- Evans, R.J., y Bandemer, S.L. Anal. Chem., 26, 595 (1964)
- 8.- Gorsuch, T.T. Analyst, 84, 135 (1959)
- 9.- Sultzberger, J.A. Ind. Eng., 15, 6 (1943)
- 10.- Hamilton, E.I., Minsky, M.J., y Clear, J.J. Analyst, 92, 257 (1967)
- 11.- Hoogland, P.L. Anal Chem. Acta, 2, 831 (1948)
- 12.- Krasil, Nikova, T.F. y Lyaskovskaya, Y. Chem. Abstr., 10, 1177 (1963)
- 13.- Smith, H. Ibid., 31, 1961 (1959)
- 14.- Ballinger, D. G. , Leshka, R.J., y Gales, M.E. J. Amer. Water Work Ass., 54, 1424 (1962)
- 15.- Stratton, G. y Whitehead, H.C. J. Amer. Water Works Ass., 54, 861 (1962)
- 16.- Association of Official Agricultural Chemist. J. Ass. Off. Agric. Chem., 35, 80 (1952)
- 17.- Eastoe y Eastoe F. Sci. Fd. Agric., 4, 312 (1953)
- 18.- Jacobs, M.B., y Nagler, J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 442 (1942)
- 19.- Milton, R. , y Duffiel, W.D. Ibid., 67, 279 (1942)
- 20.- Strafford, N., Wyatt, P.F., y Kershaw, F.G. Analyst, 78, 624, (1953)
- 21.- Strafford, N., Wyatt, P.F., y Kershaw, F.G. Analyst, 70, 232 (1945)

- 22.- Wyatt, P.F. Analyst, 80,368 (1955)
- 23.- Buttrill, W. Hearon, J. Ass. Off. Anal. Chem., 56, 1144 (1973)
- 24.- Evans, R.J., y Bandemer, S.L. ANAL. Chem., 26, 595 (1954)
- 25.- Clark, Analyst, Lon., 61,242, (1936)
- 26.- Clark, Analyst, Lon., 62, 661, (1937)
- 27.- Giacomi, Ibid, 65, 216 (1940)
- 28.- Dickinson y Holt, Analyst, Lond., 79-104 (1954)
- 29.- Analyst, Lond., 93, 414 (1968)
- 30.- Raven, Ibid., 87, 827 (1962)
- 31.- Board y Elbourne Fd. Preserv. Q., 24 (1966)
- 32.- Analytical Methods Committee Ibid, 93, 414 (1968)
- 33.- Kenyon, C., y Ovenston. T.C.J. Nature, 167, 727 (1951)
- 34.- Ovenston, T.C.J. y Kenyon, C. Analyst, 80, 566 (1955)
- 35.- Analytical Methods Committee, Ibid, 643 (1960)
- 36.- Analytical Methods Committee, Ibid, 403 (1967)
- 37.- Nabrzyski, M., Anal. Chem., 45, 2438 (1973)
- 38.- Sandell, E. B., Third Edition, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, (1958)
- 39.- IUPAC; Analytical Methods Committee, Ibid,88, 253 (1963)
- 40.- Analitical Methods Committee, Ibid, 90, 515 (1965)
- 41.- Jurgen, L., Kacprzack and Ramon, Chvojka, Journal of the AOAC , Vol. 59, 1 (1976)
- 42.- Report by Joint Mercury Residuas Panel of Advisory Committee on Poinsonous substance, AMC and The Ass. of Brithish Manufactures of agbticultural Chemicals, Analyst, 86, 608 (1961)
- 43.- Pinta, Maurice, Detection and Determination of Trace Elements, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966)
- 44.- Charlot, Colorimetric Determination of Elements Principles and Methods, EPC Company, Elserier P. (1964)

- 45.- Official and Standardised and Recommended Methods of Analysis, The Society for Analytical Chemistry by N.W. Hanson (1963)
- 46.- Woidich, H. und Pfannhauser, W., Lebensm Lelters Forsch, 151, 2, 114-120 (1973)
- 47.- Fabrini, aldo, Modi, Giuseppe, Boll Lab. Chim. Prov., 22, 3, 339-349 (1971)
- 48.- Hendley, Harvey K. J. Ass. Offic. Anal. Chem., 53, 6, 1176-1178 (1970)
- 49.- Kacprzack, Durgin L. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 59, 1, 153-157 (1976)
- 50.- Maggie, Bracchi P.G., Atti Soc. Ital. Sci. Vet. 28, 668,(1974)
- 51.- Engberg, A. Analyst London, 98, 1163, 137-145 (1973)
- 52.- Elwell, W.T.; Gidley, J.A.F. Atomic Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press, Sec. Ed. (1966)
- 53.- Robinson, James W., Atomic Absorption Spectroscopy (1966)
- 54.- Ewing, Galen W. Instrumental Methods of Chemical Analysis, Third Edition, MacGraw-Hill (1969)