

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**"METODOS DE DETERMINACION DE ALGUNOS ELEMENTOS CARACTERISTICOS,
CON DITIOCARBAMATO DE SODIO, POR EXTRACCION CON DISOLVENTES"**

86

DANIEL CASTILLO Y LUNA

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 6



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
ADQ. 1976
FECHA
SOC. 04-7-89



QUINDIO

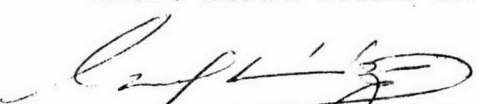
Jurado asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE



PROF. RUFFO PEREZ PLIEGO

VOCAL



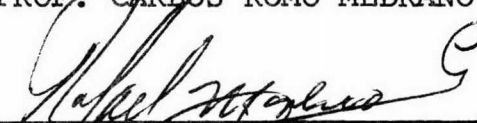
PROF. GUILLERMO HERNANDEZ A.

SECRETARIO



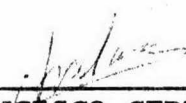
PROF. CARLOS ROMO MEDRANO

1er. SUPLENTE



PROF. RAFAEL MORENO GONZALEZ

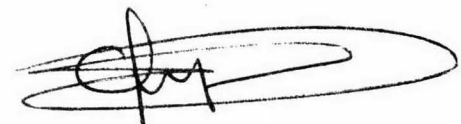
2do. SUPLENTE



PROF. FRANCISCO SERRANO MENESES

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Nombre y firma del sustentante:



DANIEL CASTILLO Y LUNA

Nombre y firma del asesor del tema:



QUIM. CARLOS ROMO M.

Por qué sentir pena por
los muertos? Si somos
parte de ellos mismos.
Un ser tan querida que
ha vivido, se recordará
siempre con cariño.

A mis padres

Con amor, para Graciela.

Daniel

A mis hermanas.

Mis agradecimientos a:
Rosalia Domínguez C.
Quím. Carlos Rame M.
Lic. Víctor M. Muñoz B.
por su ayuda.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	7
GENERALIDADES	9
a) Fundamento de la extracción	13
b) Influencia del grado de acidez en la extracción de quelatos	14
c) Influencia de la concentración del reactivo orgánico	16
d) Influencia de los agentes enmascarantes e interferencias que presentan	17
e) Influencia de la solubilidad del quelato. . .	18
f) Influencia del disolvente orgánico.	19
g) Influencia de la estabilidad del quelato. . .	20
h) Influencia de los factores cinéticos.	22
Vida media del ácido dietilditiotiocarbámico.	69
Gráfica de absorbancia contra λ del NaDDTC en C Cl_4	70
Gráficas del % de absorción contra λ	71
Gráficas del % de extracción contra pH	87
Gráficas de absorbancia contra concentración . . .	103
CONCLUSIONES	119
BIBLIOGRAFIA	121

I N T R O D U C C I O N

La finalidad esencial del presente trabajo, es proponer un método químico para la determinación por extracción de los siguientes elementos:

Antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobre, - cobalto, estaño, fierro, manganeso, mercurio, níquel, oro, plata, plomo vanadio y zinc; por medio de la formación de quelatos con ditiocarbamato de sodio, por extracción con un disolvente.

Considerando los factores que influyen en la extracción del quelato, tales como:

- a) Fundamento de la extracción.
- b) Grado de acidez en la extracción de quelatos.
- c) Concentración del reactivo orgánico.

- d) Agentes enmascarantes e interferencias que presentan.
- e) Solubilidad del quelato.
- f) Disolvente orgánico.
- g) Estabilidad del quelato.
- h) Factores cinéticos.

Además, se proporcionan generalidades de los -
ditiocarbamatos, se propone un método selectivo con da--
tos de % de absorbancia vs. λ y los ámbitos de pH para
una mayor extracción del elemento en cuestión.

Cabe hacer la aclaración, que esta información
es una recopilación de datos obtenidos de: Revistas, re-
portes de laboratorio, investigaciones en el extranjero
y en esta facultad así como una bibliografía bastante am
plia sobre este tema, actualizándolo hasta donde fue po-
sible.

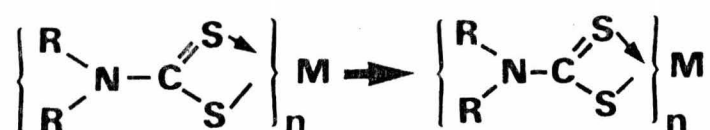
G E N E R A L I D A D E S

DITIOCARBAMATOS

El disulfuro de carbono, al reaccionar con aminas primarias en la presencia de hidróxido de sodio, forma el ditiocarbamato, de acuerdo con la siguiente ecuación:

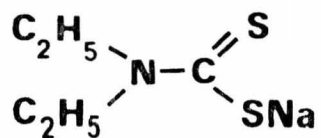


Los ditiocarbamatos reaccionan con elementos que tienden a la formación de:



que son solubles y extraíbles en disolventes orgánicos.

El reactivo más importante de este grupo es el dietilditiocarbamato de sodio (cupral).



El dietilditiotiocarbamato de sodio (Na DDTC), con peso molecular de 171.25, es un compuesto cristalino cuya solubilidad en el agua es de 35 g/100 ml. En disolventes orgánicos es menos soluble. En la forma de ácido dietilditiotiocarbámico es realmente soluble y extraíble con disolventes orgánicos, tales como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, etc.

La constante de disociación del ácido dietilditiotiocarbámico es de:

$$K_a = 4.5 \times 10^{-6} \text{ a } 0^\circ \text{C}$$

$$pK_{HA} = 3.35$$

El coeficiente de partición entre la fase orgánica y la fase acuosa es de 343 para el tetracloruro de carbono y de 2 360 para el cloroformo. Con $\log P_{HA} = 2.39$ para el tetracloruro de carbono y $\log P_{HA} = 3.37$ para el cloroformo.

Dados estos valores, es evidente que abajo de un pH de 4, el reactivo en forma ácida, será más soluble en compuestos orgánicos que en agua. A un pH superior a

4, la forma disociada, será más soluble en agua que en disolventes orgánicos.

El ácido dietilditiotiocarbámico es muy inestable y por eso es de valor limitado en soluciones ácidas. El tiempo de descomposición es directamente proporcional a la concentración del ion hidrógeno.

La vida media del ácido antes mencionado, a temperatura ambiente es constante, por lo que se pueden reproducir las condiciones de experimentación (ver tabla 1). El dietilditiotiocarbamato de sodio reacciona con un gran número de elementos en un rango limitado de pH para la existencia del complejo. También es usado como agente enmascarante para la determinación por separación de algunos metales. Sin embargo por el uso del ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA) y otros agentes enmascarantes, también se pueden usar para una separación selectiva.

Algunos de los dietilditiotiocarbamatos metálicos son coloridos y la determinación por métodos de absorción en la mayoría de las veces es más directa.

Otros métodos, tales como la espectografía, la

fotometría de flama, etc. pueden ser usados para la determinación de varios elementos, antes de la extracción selectiva con ditiocarbamatos. Cabe hacer la aclaración de que en este estudio de extracciones, el espectro de absorbancia del Na DDTC no afecta en lo absoluto en las mediciones de los DDTC de los elementos en cuestión, tal como lo comprueba la gráfica (1) (37,92)

a) FUNDAMENTO DE LA EXTRACCION.

La extracción es un proceso de separación, en la que un soluto se distribuye entre dos disolventes no miscibles y está definido por la siguiente ecuación:

$$k = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

donde k es el coeficiente de distribución, c_1 y c_2 son las concentraciones del soluto en los dos disolventes.

El coeficiente de distribución, es un tipo especial de constante de equilibrio que es prácticamente igual a las solubilidades relativas del soluto en los dos disolventes. En este caso uno de los disolventes es agua y el otro es un disolvente orgánico (CCl_4), con objeto de que las sustancias inorgánicas iónicas, así como los compuestos orgánicos polares, se queden en su mayor parte en la fase acuosa y los compuestos orgánicos no polares pasen en su mayor parte a la fase orgánica.

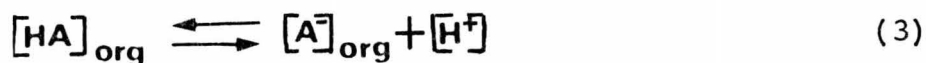
b) INFLUENCIA DEL GRADO DE ACIDEZ EN LA EXTRACCION DE QUELATOS.

La extracción se realiza con un agente extracc-tante, el cual generalmente es un compuesto orgánico susceptible de formar quelatos con el elemento en cuestión.

El reactivo es de la siguiente forma:



el cual es insoluble en agua y soluble en un disolvente orgánico, en presencia de ambos disolventes se tiene un equilibrio que se puede expresar:



y de acuerdo a la ecuación (1)

$$\frac{[H][A]}{[HA]} = K_a \quad (4)$$

Por adición de un ácido, se desplaza el equilibrio hacia la formación de $[HA]_{org}$ y este queda en el disolvente. - Por el contrario en medio ácido o poco alcalino, pasa al

agua en forma de $[A^-]_{org}$

De lo cual se infiere que:

$[H^+] > K_a$ $[HA]$ permanecerá en el disolvente.

$[H^+] < K_a$ $[A^-]$ pasará a la fase acuosa.

Lo anterior nos conduce al rendimiento de la extracción

$$R \% = \frac{[HA]_{dis}}{[HA]_{v_{dis}} + [A^-]_{v_{aq}}} \times 100 \quad (5)$$

o bien

$$R \% = \frac{[HA]_{v_{dis}} \times 100}{[HA]_{v_{dis}} + \frac{[HA]}{[H]} K_a v_{aq}} = \frac{\frac{v_{dis}}{v_{aq}} \times 100}{\frac{v_{dis}}{v_{aq}} + \frac{k}{[H^+]}} \quad (6)$$

y si $v_{dis} = v_{aq}$

$$R \% = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \times 100 \quad (7)$$

Cuando $[H^+] = K_a$ se puede decir que el pH = pKa, el rendimiento de la extracción es del 50 %.

c) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO ORGANICO.

Como se ve en la ecuación (5), donde la extractivilidad del metal con el reactivo y un disolvente orgánico, depende mucho de la concentración del reactivo orgánico, ya que a una mayor concentración de $[HA]_{org}$ la relación de distribución aumenta y la curva de extractivilidad es desviada al lado ácido, permitiendo así la extracción en soluciones ácidas; el uso de una mayor concentración en el reactivo nos ayude especialmente para la ex--tracción de metales fácilmente solvatables.

Las consideraciones prácticas, a menudo limi--tan las variaciones permisibles por la magnitud de los parámetros usados, en el caso donde el quelato es determinado espectofotométricamente un gran exceso de reactivo nos proporcionaría un error debido al coeficiente de extinción, que es apreciable en la longitud de onda que sea usada para la medición.

Sin embargo es conveniente en todos los procedimientos de separación, el uso de un exceso de reactivo orgánico, para asegurar la reacción cuantitativa.

En la gráfica 1 se muestra el espectro de absorción del DDTC,

d) INFLUENCIA DE LOS AGENTES ENMASCARANTES E INTERFERENCIAS QUE SE PRESENTAN.

Aunque el uso de los agentes enmascarantes ha sido usado durante mucho tiempo para procedimientos de extracción selectiva, los estudios sistemáticos de su influencia han sido llevados a cabo recientemente.

La relación de distribución del metal en presencia de agentes enmascarantes $[HB]$ (por ejemplo: ácido oxálico, ácido tartárico, KCN y EDTA) forman un complejo no extraíble $[MB]$, cuya extractividad disminuye de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R \% = \frac{[MA]_{org}}{[M] + [MZ_1] + [MZ_2]} \quad (8)$$

donde Z es la constante de estabilidad del complejo metálico $[MB]$. De la ecuación anterior, es evidente que la distribución de un metal en particular a varios valo-

res de pH y HA_{org} , pueden ser calculados a partir del valor conocido de la constante de extracción K_a y de la constante de estabilidad del complejo metálico con el agente enmascarante. El equilibrio de la concentración del anión B puede ser calculado fácilmente a partir de la concentración total del agente enmascarante C_{HB} ó de su constante de disociación.

e) INFLUENCIA DE LA SOLUBILIDAD DEL QUELATO.

Si suponemos que el coeficiente de partición del quelato p es la relación de solubilidad en dos fases, acuosa u orgánica, podemos suponer que los quelatos solubles en la fase acuosa (tales como los que contienen grupos hidrofílicos por ejemplo: oxalatos, tartratos, citratos, complexonatos (EDTA) etc.) y que prácticamente son insolubles en disolventes orgánicos, no podrán ser extraídos dentro de la fase orgánica. Los quelatos solubles en ambas fases, pueden ser extraídos parcialmente (por ejemplo acetil-cetonatos de: Cobalto", Manganeso", Plomo", Níquel"). Sólo quelatos momentáneamente en el

disolvente orgánico pueden ser extraídos de este modo.

Se ha visto que el valor de K_{ep} puede ser calculado a partir de la solubilidad del quelato S_{org} , en el disolvente orgánico y su producto de solubilidad K_{ps} en la fase acuosa saturada con el disolvente orgánico, - tal como se ve en la siguiente ecuación:

$$K_{ep} = \frac{[MA_n]_{org}}{[M][A]^n} = \frac{S_{org}}{K_{ps}} \quad (9)$$

f) INFLUENCIA DEL DISOLVENTE ORGANICO.

La naturaleza del disolvente orgánico también influye en la relación de distribución de ambos reactivos y quelatos, a mayor solubilidad del reactivo en el disolvente orgánico, mayor será el coeficiente de partición P_{HA} . Por ejemplo, la solubilidad de algunas β -dicetonas se incrementa en el siguiente orden: tetracloruro de carbono, benceno y cloroformo, el valor correspondiente de P_{HA} aumenta en el mismo orden. Una relación -

similar ha sido notada entre la solubilidad y el coeficiente de partición del quelato.

El número de coordinación de los átomos centrales es superior al doble de la carga por lo que el quelato puede contener posiciones de coordinación libres, que pueden ser ocupadas por moléculas de agua. Al llevarse a cabo la extracción, la hidratación coordinada de quelatos saturados es baja normalmente. Para hacer una extracción más efectiva es necesario el desplazamiento - de dichas moléculas de agua por moléculas de un disolvente orgánico, aumentando así su solubilidad.

Los disolventes que tienen oxígeno, son capaces de desplazar instantáneamente las moléculas de agua y por lo tanto, la extracción del quelato es mayor.

g) INFLUENCIA DE LA ESTABILIDAD DEL QUELATO.

De acuerdo a la ecuación (9), puede verse que al aumentar la constante de estabilidad **Ke** del quelato **MA_n**, aumenta el valor de la constante de extracción

y la extracción puede llevarse a cabo en soluciones alcalinas o poco ácidas.

Los valores del pH (promedio) decrecen en el siguiente orden: Fierro, Cobalto, Cobre, Níquel, etc. Es por lo tanto posible la predicción del comportamiento de la extracción. Muchas constantes de estabilidad de quelatos formadas entre iones metálicos y varios reactivos orgánicos han sido medidas; en base a estas investigaciones hay numerosas relaciones cuantitativas y semicuantitativas entre la estabilidad del quelato, las propiedades del ion metálico y el reactivo orgánico, en algunos casos la constante de estabilidad de muchos quelatos todavía no han sido estudiadas experimentalmente, por lo cual pueden ser predecidas en base a las relaciones discutidas anteriormente.

Estas relaciones son válidas universalmente, pero son aplicables normalmente sólo a series muy limitadas de compuestos semejantes (β - dicetonas, 8-hidroxi-quinoleinatos, etc.) en algunos casos, la estabilidad del quelato se encuentra que es más baja que la esperada en relación con la constante de disociación del reactivo

correspondiente. Estas desviaciones han sido explicadas en términos de efectos estéricos, por el número de anillos, etc.

h) INFLUENCIA DE LOS FACTORES CINETICOS.

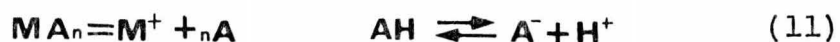
La descripción de la extracción de quelatos -- con disolventes, descansa en el fundamento de que la fase orgánica está en equilibrio, el tiempo en que se logra el equilibrio, depende de dos factores:

- 1) El tiempo de formación de la especie extraíble.
- 2) El tiempo de transferencia, en algunos casos es suficientemente grande (pocos segundos). El tiempo de obtención del equilibrio de extracción, depende principalmente del tiempo de formación del quelato, de acuerdo a la ecuación general de la cinética para la formación de quelatos que se da a continuación, el tiempo para lograr el equilibrio de la extracción, está dada por

la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = \frac{[M][A]}{[MA]} \qquad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \qquad (10)$$

en base a:



La comprobación experimental de la ecuación (10), nos dice que no es válida estrictamente, sin embargo, puede usarse en la extracción cualitativa por varios factores que influyen en el equilibrio de la extracción.

La constante de la ecuación (10) depende principalmente del sistema del quelato, por ejemplo: la naturaleza del ion metálico o del reactivo orgánico, afortunadamente, desde el punto de vista práctico, la formación de la mayoría de quelatos, requiere sólo de pocos minutos para alcanzar el equilibrio. Los iones fuertemente hidratados como el cobalto y níquel, reaccionan lentamente con el reactivo orgánico.

Se ha encontrado una relación entre el tiempo

de equilibrio y la constante de extracción K , que a un alto valor de K es más rápido el tiempo de extracción. De la ecuación (10) vemos que el tiempo depende mucho de la concentración del anión y del reactivo orgánico, a una mayor concentración, el tiempo se acorta, respecto al requerido generalmente para alcanzar el equilibrio, por ejemplo: cuando se usa acetilcetona (10 M) el equilibrio para la mayoría de los sistemas de extracción se alcanza en pocos segundos, pero si se usa una solución de 0.1 M, el equilibrio se alcanza sólo después de varios minutos.

La ecuación (10) también dice que la influencia de la constante de disociación del reactivo orgánico cuando son similares, tienen un valor más bajo de pK_{HA} por lo cual acorta el tiempo de extracción, el cual es sustancialmente reducido por el uso de agentes enmascarantes, formando complejos muy estables con el metal investigado. Este hecho puede ser fácilmente explicado por medio de la ecuación (10), donde la concentración del metal en la fase acuosa disminuye.

La estabilidad del complejo debe ser relativa-

mente bajo. Sin embargo con iones tri y tetraivalentes, con los cuales se forman complejos muy estables por largos períodos de tiempo (en algunos casos, por muchos -- días).

Los agentes enmascarantes que no forman complejos estables con el metal investigado (por ejemplo: oxalatos, tartratos, citratos, etc.) tienen en general un ligero efecto en el tiempo de extracción.

A N T I M O N I O

FORMULA DEL QUELATO: $\text{Sb}(\text{DDTC})_3$

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el $\text{Sb}(\text{DDTC})_3$ empieza poco antes de los 320 $\text{m}\mu$ y decrece hasta llegar a cero. (Ver gráfica 2) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 9, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 18); en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes, (4, 5, 38). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 9 el KCN no presenta ninguna influencia sobre el quelato y el EDTA en el ámbito de pH de 4 a 9.5 tampoco presenta alguna influencia. (4, 5, 8).

Existen algunos iones como los tartratos, citratos, glicoximas y fosfatos que no interfieren en lo absoluto (3, 43). El bismuto, mercurio, arsénico y cobre sí interfieren los dos primeros elementos pueden ser eliminados con una extracción previa a un pH entre 11 y 12 con los mismos reactivos. Unicamente el arsénico, puede ser extraí

do simultáneamente con el antimonio (5, 91, 95).

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 326 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 34) (38, 69)

REACTIVOS:

Solución de Sb 50 p.p.m.

Solución de EDTA al 5 %

Solución de KCN al 10 %

Solución de Na OH diluído 10 %

Solución de Na DDTC al 2 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Sb como mínimo disuelto en 25 ml. de agua se le agregan 10 ml. de EDTA y se ajusta el pH a 9, se agregan 5 ml. de KCN y se reajusta el pH, se agregan 2 ml. de NaDDTC y 100 ml. de CCl_4 , agitando la mezcla durante un minuto, se procede a medir la absorción del quelato a 320 $m\mu$. (87)

A R S E N I C O

FORMULA DEL QUELATO: As(DDTC)_3

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el As(DDTC)_3 se manifiesta desde los $300\text{m}\mu$, decreciendo hasta llegar a cero, sin presentar valores máximos ni mínimos (ver gráfica 3) (5).

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 6.8, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 19) en la presencia de EDTA como agente enmascarante, el cual no presenta ninguna influencia sobre el quelato. (4,5)

Existen algunos iones, como los citratos, tartratos y fosfatos que no interfieren en lo absoluto (4, 5, 38). Este método es usado para la determinación de arsénico en germanio de alta pureza. (22)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de $310\text{m}\mu$ con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 35)(68).

REACTIVOS:

Solución de As 50 p.p.m.

Acido sulfúrico concentrado

Solución de peróxido de hidrógeno al 30 %

Solución de iodo-ácido ascórbico (15 g. de iodo potásico y 2.5 g. de ácido ascórbico en 100 ml. de agua destilada)

Solución de NaDDTC al 1 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10. μ g de As como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan de 4 a 8 ml. de ácido sulfúrico ajustado el pH en un ámbito de 5 a 7, 1 ml. de peróxido de hidrógeno y se calienta durante 15 minutos, se deja enfriar la mezcla y una vez fría se agrega 1 ml. de iodo-ácido ascórbico. A esta mezcla se agregan 10 ml. de NaDDTC, agitando durante dos minutos, se coloca en un embudo de separación, se le añaden 5 ml. de tetracloruro de carbono y se procede a medir la absorción a 325 m μ . (87)

B I S M U T O

FORMULA DEL QUELATO: $\text{Bi}(\text{DDTC})_3$

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el $\text{Bi}(\text{DDTC})_3$ es muy marcada a partir de los 400 $\text{m}\mu$ llega hasta los 500 $\text{m}\mu$, presentando un valor máximo a los 366 $\text{m}\mu$ y un mínimo a los 345 $\text{m}\mu$ (Ver gráfica 3) (5, 58)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 11, es extraíble por el uso de NaDDTC (ver gráfica 20) en presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (11, 38).

Para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 el KCN no presenta ninguna influencia sobre el quelato y el EDTA en el ámbito de pH de 4 a 11 tampoco presenta alguna influencia. (4, 5) Existen algunos iones como los tartratos y citratos que no interfieren en lo absoluto (5, 58, 87) sin embargo, los boratos y los fosfatos, sí presentan interferencias. (27) Para obtención de valores cuantitativos de bismuto es importante la adición de KCN y EDTA a un pH mayor de 11, para así eliminar las interferencias

que presentan otros metales, tales como el cadmio y plomo. Este es un método usado para la determinación de bismuto en oro y plata de gran pureza. (8, 10, 27, 87). En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 370m μ y con una celda de 1 cm. de longitud (ver gráfica 36) (10, 38).

REACTIVOS:

Solución de Bi 50 p.p.m.

Acido sulfúrico diluído.

Mezcla enmascarante (50 gr. de KCN y 50 gr. de EDTA en un litro de amoniaco acuoso 1.5 M.)

Solución de NaDDTC al 2 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μ g de Bi como mínimo, en 25 ml. de agua, se agregan 10 ml. de la mezcla enmascarante y 1 ml. de NaDDTC ajustando el pH en el ámbito de 5 a 11, finalmente es extraído de la solución -- con 10 ml. de tetracloruro de carbono, agitando durante

30 segundos y se procede a medir la absorbancia a 400 $m\mu$.
(10, 38, 58, 87).

C A D M I O

FORMULA DEL QUELATO: $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ empieza poco antes de los 360 $\text{m}\mu$ y decrece hasta llegar a cero sin presentar valores máximos ni mínimos. (Ver gráfica 5) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 21) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (4, 5). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 el KCN presenta interferencias si su concentración es mayor de 0.03 M y el EDTA en el ámbito de pH de 4 a 6 queda limitado a una concentración de 0.06 M, al aumentar el pH la extracción disminuye considerablemente. (5, 87)

Existen algunos iones como los tartratos, citratos, fosfatos y glioximas que no interfieren en lo absoluto (5, 8). Cuando se va a efectuar la extracción en el área alcalina es conveniente agregar ácido acético para evitar la precipitación de hidróxido de cadmio, de otro modo la

extracción será incompleta, cuando hay pequeñas cantidades de cobalto presentes, se puede usar dimetilglioxima como agente enmascarante. (39, 80, 87, 91)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 270 $m\mu$ y una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 37) (69)

REACTIVOS:

Solución de Cd 50 p.p.m.

Solución de tartrato de sodio potásico al 20 %

Solución de hidroxilamina en ácido clorhídrico
20 %

Solución de hidróxido de potasio al 25 %

Solución de NaDDTC al 2 % en $C Cl_4$

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Cd como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 5 ml. de la solución de tartrato de sodio potásico y 1 ml. de hidroxilamina, se agita por espacio de tres minutos y se añaden 5 ml. de la solución de hidróxido de potasio, se agita vigorosamente durante un minuto y se agregan 5 ml. de --

NaDDTC agitando constantemente. Una vez separadas las -
fases se coloca en un embudo de separación; para separar
la fase acuosa, se le van añadiendo varias veces 5 ml. de
NaDDTC, agitando hasta que la solución sea de un color -
pardo, se lava con agua destilada y procédase a realizar
la lectura a 320 $m\mu$. (87)

C O B A L T O

FORMULA DEL QUELATO: Co(DDTC)_3

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Co(DDTC)_3 se encuentra entre los 300 y 700 $\text{m}\mu$, presentando un máximo de absorbancia en los 410 $\text{m}\mu$ y un mínimo en los 550 $\text{m}\mu$, subiendo nuevamente a los 650 $\text{m}\mu$ y disminuir hasta llegar a cero. (Ver gráfica 6) (5, 58)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 22), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (4, 5, 38). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 con el uso del KCN no es posible la extracción y con el EDTA en el ámbito de pH de 5 a 7 la extracción se lleva en forma incompleta. (5, 92)

Existen algunos iones como los citratos, tartratos, fosfatos y glioximas que no interfieren en lo absoluto (5, 8).

El quelato de cobalto en presencia de hidrógeno es muy estable y esta determinación es usada para detectar el cobalto en níquel, acero y hemoglobina de la sangre humana. (38, 43, 59, 60, 71, 85, 87, 92, 93, 94)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 380 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 38) - (38)

REACTIVOS:

Solución de Co 50 p.p.m.

Acido clorhídrico diluido.

Solución de acetilcetona (50 % de acetilcetona y 50 % de cloroformo)

Solución de peróxido de hidrógeno al 3 %

Solución de NaDDTC al 2 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Co como mínimo en 25 ml. de agua, con ácido clorhídrico se ajusta el pH alrededor de 4 (en caso de que se tenga que elimi-

nar otros metales, agregamos 10 ml. de acetilcena) agregamos varios ml. de NaDDTC (de 6 a 9) y separamos la fase acuosa de la fase orgánica por medio de un embudo de separación; a la fase orgánica se le agregan 5 ml. de peróxido de hidrógeno, para poder formar un complejo extraíble de cobalto, se ajusta el pH a un valor de 6 a 9 y se calienta a ebullición durante 10 minutos, se agregan 5 ml. de NaDDTC y 5 ml. de C Cl_4 , se deja enfriar la solución y se procede a realizar la medición a 340 mp . --
(38, 58, 87)

C O B R E

FORMULA DEL QUELATO: Cu(DDTC)_2

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Cu(DDTC)_2 se encuentra entre los 300 y 800 $\text{m}\mu$ y decrece hasta llegar a cero, presentando como valor máximo los 436 $\text{m}\mu$ y como mínimo los 365 $\text{m}\mu$. (Ver gráfica 7) (5, 8, 26, 28, 66)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 23) (9, 90) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes. (4, 5, 8, 38) Cuando hay presente KCN la extracción de cobre no se lleva a cabo en el ámbito de pH de 8 a 11, sin embargo si al quelato de cobre ya formado con NaDDTC se le agrega KCN a un pH menor de 6, se presentará una ligera decoloración. Siendo posible una extracción de una cantidad muy pequeña de cobre, cuando es mayor la concentración de KCN y más alto el pH, se reduce la cantidad extraíble, los valores son del orden de décimas de

% por lo que son casi imperceptibles. El EDTA en el ámbito de pH de 5 a 11, no presenta ninguna influencia.

(3, 4, 5, 27, 78)

Si se va a trabajar en el lado ácido, se puede agregar un poco de cloruro de amonio con el objeto de precipitar el hidróxido de cobre y facilitar la reacción con el NaDDTC, ya que esta reacción es muy lenta. (9, 16, 27, 28, 36, 38, 68, 76, 77, 80, 81, 88)

Para la obtención de valores cuantitativos de cobre en un ámbito de pH de 4 a 11 es muy importante la adición del EDTA y para trabajar a un pH mayor de 10 se tiene que eliminar todos los elementos que interfieren, tales como el bismuto y el oro. Si se trabaja rápido, no presentarán interferencias pequeñas cantidades de Rh, Ru e Ir, porque estos elementos reaccionan muy lento con el NaDDTC (9, 39, 84, 85). Si hay fierro presente, se puede usar ácido tartárico como agente enmascarante. (30, 56, 62, 68, 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 436 m μ una celda de 1 cm. de longitud. Ver gráfica 39) (16, 23, 28, 38)

REACTIVOS:

Solución de Cu 50 p.p.m.

Solución de ácido tartárico al 20 %

Solución de ácido bórico al 4 %

Hidróxido de sodio

Solución de NaDDTC al 1 %

Acido fluorhídrico y ácido nítrico (50-50 %)

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

Colocar en un crisol de platino 50 ml. de la solución muestra que contenga 10 μ g de Cu como mínimo en 25 ml. de agua y se le agregan 5 ml. de ácido fluorhídrico con nítrico, destilando en baño de vapor hasta que sea una mezcla uniforme (justo antes de que se formen cristales, si se llegan a formar en las orillas se obtendrán impurezas). Cuando aparecen los primeros cristales, se agregan 25 ml. de ácido tartárico y se calienta durante 5 minutos, se añaden 25 ml. de ácido bórico y se calienta en baño de vapor durante 15 minutos. Se coloca en un vaso de precipitados, usando un mínimo de agua para enjuagar

el crisol. Se agregan 12 ml. de hidróxido de sodio para alcanzar un pH de 9.

Si no se ha formado el precipitado hasta este punto, lavar la solución con ácido tartárico y bórico, reajustando el pH a 9. Enfriar la mezcla y pasarla a un embudo de separación y agregar 10 ml. de tetracloruro de carbono y extraer. El extracto se afora a 100 ml. y se procede a realizar la medición de la absorción a 435 m μ . (9, 16, 23, 27, 38, 68, 81, 87)

E S T A Ñ O

FORMULA DEL QUELATO: SnDDTC

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el SnDDTC, es muy característica ya que comienza a los 300 mμ y a medida que aumenta la longitud de onda, disminuye hasta llegar a cero, sin presentar valores máximos ni mínimos. (Ver gráfica 8) - (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 6, es extraíble por el uso de NaDDTC (ver gráfica 24), en la presencia de EDTA como agente enmascarante (4, 5). Para valores de un pH menor de 6 el EDTA no presenta ninguna in--fluencia sobre el quelato. (5)

Existen algunos iones como los tartratos y citratos que no interfieren en lo absoluto. (5, 43)

Este es un método de extracción que está basado en la --formación de complejos en soluciones ácidas. (82, 84, - 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert y Beer a una longitud de onda de 500 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 40) - (69)

REACTIVOS:

Solución de Sn 50 p.p.m.

Solución de cloruro de amonio al 20 %

Solución de oxima al 4 % diluída en ácido sulfúrico

Solución de EDTA al 5 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

Colocar en un embudo de separación una solución muestra de 50 ml. que contenga no menos de 10 μg de estaño en ácido sulfúrico, añadir 5 ml. de cloruro de amonio y 10 ml. de EDTA, añadir 25 ml. de la solución de oxima, agitando vigorosamente durante 2 minutos y agregar 10 ml. de tetracloruro de carbono, agitar y separar, lavar con agua destilada y separar la fase orgánica, procédase a medir la absorción a 360 $m\mu$. (87)

M A N G A N E S O

FORMULA DEL QUELATO: Mn(DDTC)_3

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Mn(DDTC)_3 empieza a los 300 $\text{m}\mu$ y termina en los 800 $\text{m}\mu$ presentando un valor máximo a los 355 $\text{m}\mu$ y dos mínimos a los 450 y 520 $\text{m}\mu$. (Ver gráfica 10) (5, 14)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 6 a 9, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 26), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes. (4) Para valores de pH en el ámbito de 8 a 9 no presenta ninguna influencia el KCN sobre el quelato. El EDTA sí presenta interferencias a un pH superior a 8. (4, 5)

Existen algunos iones, como los citratos, fosfatos y tartratos que presentan una interferencia muy marcada, pero puede ser eliminada por el uso de hidroxilamina en forma de tiocianato. (87)

Los metales que presentan interferencias, pueden ser en-

mascarados con KCN o bien, eliminados de la fase orgánica con un lavado previo con EDTA. Este método es muy usado en la determinación de manganeso en acero. (46,69,87) En concentraciones de 0 a 20 p. p. m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 505 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 42) - (69)

Aunque el EDTA evita la extracción del manganeso, una vez formado el complejo, no es afectado al agitarse, se determina a 635 $m\mu$ (en caso de que haya fierro presente, se determina a 580 $m\mu$, para efectos de corrección) (5, 33, 87)

REACTIVOS:

Solución de Mn 50 p.p.m.

Solución de citrato de amonio al 30 %

Solución de NaDDTC al 2 %

Solución de Na OH diluído

Solución de KCN al 5 %

Solución de EDTA al 1 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A 50 ml. de la solución muestra que contenga por lo menos 10 μg de Mn como mínimo en 25 ml. de agua, se ajusta a un pH de 6 a 9, se le agregan 5 ml. de citrato de amonio y 3 ml. de NaDDTC y se reajusta el pH a 8 usando hidróxido de sodio, se le añade 1 ml. de KCN y se afora a 100 ml. pasando la solución a un embudo de separación, se le agregan 10 ml. de tetracloruro de carbono, se agita fuertemente durante un minuto, separando las fases, a la fase orgánica se lava con 10 ml. de solución de EDTA, se procede a realizar la medición de la absorción a 505 $\text{m}\mu$.

(87)

M E R C U R I O

FORMULA DEL QUELATO: Hg(DDTC)_2

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Hg(DDTC)_2 es muy reducida , a los 450 $\text{m}\mu$ llega a cero, sin presentar máximos ni mínimos. (Ver gráfica 11) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 27) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (4, 5). Para valores en el ámbito de pH de 5 a 8 el KCN no presenta ninguna influencia sobre el quelato y el EDTA en el ámbito de pH de 4 a 11 tampoco presenta influencias (5 , 8).

Existen algunos iones, como los tartratos, boratos, fosfatos y glioximas que no interfieren (5, 8)

Antes de empezar la extracción orgánica del mercurio, se tiene que diluir en ácido, para separarlo del cadmio y cobre; cuando hay pequeñas cantidades de cobalto, que in

terfieren notablemente, se puede usar dimetilglioxima, como agente enmascarante. (39, 68, 79, 83, 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 390 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud (ver gráfica 43) (69).

REACTIVOS:

Solución de Hg 50 p.p.m.

Solución de tartrato de sodio potásico al 20 %

Solución de hidroxilamina en ácido clorhídrico

Solución de hidróxido de potasio al 2 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra de 50 ml. se le agregan 5 ml. de la solución de tartrato de sodio potásico y 1 ml. de hidroxilamina en ácido clorhídrico, ya hecha la mezcla, se ajusta el pH en la zona alcalina y se agregan 5 ml. de hidróxido de potasio (en exceso) agitando durante 5 minutos, se agregan 5 ml. de NaDDTC y 15 ml. de tetracloruro de carbono, se colocan en un embudo de separación, se separa la fase orgánica y se repite la operación con el

NaDDTC, se procede a realizar la medición de la absorbancia a 350 $m\mu$. (87)

N I Q U E L

FORMULA DEL QUELATO: Ni(DDTC)_2

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Ni(DDTC)_2 es muy peculiar, arriba de los 470 $\text{m}\mu$ dará una absorción muy pequeña, al disminuir la longitud de onda la absorción aumenta en una forma pronunciada, el valor máximo está dado a los 393 $\text{m}\mu$ y el mínimo está dado a los 470 $\text{m}\mu$ habiendo un rango constante entre los 300 y los 435 $\text{m}\mu$.(Ver gráfica 12) (5, 58)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 28), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (15, 87).

El EDTA en soluciones con un pH mayor a 5 no interfiere en la extracción, en un pH menor a 5 la extracción se lleva a cabo en forma incompleta (5, 12, 43).

Existen algunos iones, como los citratos, tartratos y -

fosfatos que no interfieren en lo absoluto. (8, 12, 78, 81).

Este método es usado para la determinación por extracción de níquel en alimentos, usando una extracción preliminar con dimetilglioxima (1, 12, 15, 38, 87).

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400 mμ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 44) (12, 38)

REACTIVOS:

Solución de Ni 50 p.p.m.

Solución de citrato de amonio al 10 %

Solución de hidróxido de amonio

Solución de NaDDTC al 1 %

Acido clorhídrico 0.5 M

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

Para una solución muestra de 20 ml. agregarle 5 ml. de citrato de amonio, neutralizando con hidróxido de amonio para obtener un pH de 7.5; agregar 2 ml. de NaDDTC (ma-

yor cantidad si hay Cu ó Co presentes). Agregar 5 ml. - de tetracloruro de carbono, agitando durante medio minuto y separar usando un embudo de separación, agregar 5 - ml. de hidróxido de amonio para lavar, en caso de que se tenga mucho cobre presente, repítase el lavado con hidróxido de amonio, el níquel quedará en la fase orgánica, - se procede a realizar la medición de la absorción a 326m μ . (1, 12, 58, 87).

O R O

FORMULA DEL QUELATO: AuDDTC

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el AuDDTC es muy marcado y está entre los 300 y los 700 $m\mu$, presentando un valor máximo a los 450 $m\mu$ y un mínimo a los 380 $m\mu$ (ver gráfica 13) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 11 es posible la extracción por el uso del NaDDTC (ver gráfica 29) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes. (4, 5, 8, 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 410 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud (Ver gráfica 45) (69).

REACTIVOS:

Solución de Au 50 p.p.m.

Solución de ácido sulfúrico 1 N

Solución de NaDDTC al 10 %

Solución de hidróxido de sodio

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Au como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 5 ml. de ácido sulfúrico y se le agregan porciones sucesivas de 10 ml. de NaDDTC hasta que la solución sea verde, se ajusta el pH de 8 a 11 con el hidróxido de sodio y se extrae con varias porciones de 10 ml. de tetracloruro de carbono y se realiza la medición de la absorción a 410 $\text{m}\mu$ (87).

P L A T A

FORMULA DEL QUELATO: AgDDTC

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el AgDDTC es muy pequeña, pues da una curva precipitada, además no presenta valores máximos ni mínimos. La obtención de lecturas del AgDDTC son difíciles de efectuar. (Ver gráfica 14) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 30) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (4, 5). Para valores de pH superiores a 8 la precipitación de AgDDTC es difícil de lograr, sin embargo al agregar el KCN se logra fácilmente, en valores de pH inferiores de 7 precipita aun en la ausencia de KCN. En el ámbito de pH de 4 a 11 el EDTA no presenta ninguna influencia. (4, 5, 8) Existen algunos iones, como los citratos, tartratos, boratos, fosfatos y glicoles que no interfieren en lo absoluto mientras no se trate de obtener una plata metálica

de la solución (8, 87).

Para una extracción cuantitativa es conveniente hacer lo siguiente:

Se puede usar el principio de la medición del NaDDTC agregado, hasta que empiece a haber un opacamiento de la solución, este sistema no presenta muchas ventajas en -- comparación con otros métodos ya conocidos que son más -- sensibles y sencillos (35, 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400 **mp** y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 46) -- (85)

REACTIVOS:

Solución de Ag 50 p.p.m.

Solución de EDTA al 2 %

Acido acético diluído

Solución de NaDDTC al 2 %

Solución de cloruro de sodio al 20 %

Acido sulfúrico 0.03 M

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Ag como -
mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 2 ml. de EDTA;
mediante el uso del ácido acético se ajusta el pH a un
valor entre 4 y 5, se agrega NaDDTC hasta que el color -
no cambie, se agregan 10 ml. de tetracloruro de carbono
y se dejan separar las dos fases.

La plata es transferida cualitativamente dentro de la
fase orgánica y si hay Hg presente, este permanecerá en
el extracto, se procede a realizar la medición de la ab-
sorción a 300m μ . (87)

P L O M O

FORMULA DEL QUELATO: $\text{Pb}(\text{DDTC})_2$

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el $\text{Pb}(\text{DDTC})_2$ es muy reducida , ya que comienza en los 300 $\text{m}\mu$ y acaba en los 410 $\text{m}\mu$, sin presentar valores máximos ni mínimos (ver gráfica 15) - (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 11, es extraíble por el uso de NaDDTC (ver gráfica 31) en la presencia de KCN como agente enmascarante, el cual en el ámbito de pH de 6 a 11 no presenta ninguna influencia (4,5) con el EDTA en soluciones con un pH menor a 7 no es posible la extracción (4, 5)

Existen algunos iones como los citratos, tartratos y glioximas que no interfieren en lo absoluto, sin embargo en la presencia de boratos y fosfatos la extracción se lleva a cabo en forma incompleta. (5, 19, 38, 43, 52)

Este método es usado para la determinación de plomo en -

productos metálicos y materiales orgánicos (7, 18, 19, 32, 52, 67, 72, 77, 79, 84, 87).

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 47) (85)

REACTIVOS:

Solución de Pb 50 p.p.m.

Solución de ácido clorhídrico diluído de 1:1 (a punto constante, diluir el ácido clorhídrico concentrado, con el volumen de agua destilada y se destila en un aparato de destilación Pyrex, teniendo cuidado que la destilación sea a punto constante y el recipiente colector de color ámbar.

Solución de citrato-bicarbonato de sodio (disolver 2.5 g. de citrato de sodio y 4 g. de bicarbonato de sodio, diluirlos en 100 ml. de agua destilada, almacenar en frasco de color ámbar.)

Solución de pentanol y tolueno (50-50 %)

Acido clorhídrico diluido

Solución de NaDDTC grado reactivo al 2 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μ g de Pb como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 2 ml. de la solu--ción citrato-bicarbonato y 5 ml. de NaDDTC (si hay adhe--rencias remover con una espátula de platino) y mover --circularmente hasta disolver el sólido, agregar 25 ml. -de tetracloruro de carbono, agitando por espacio de un minuto, permitiendo la separación de las fases y se repi--te la operación, agregando 5 ml. de la mezcla de penta--nol-tolueno.

Se procede a lavar la fase orgánica con 10 ml. de ácido clorhídrico, colocar de nuevo en un embudo de separación y agitar por espacio de dos minutos, permitiendo la sepa--ración, la fase orgánica se lava con la solución de ci--trato-bicarbonato, se procede a realizar la medición de la absorción a 320m μ . En este caso se puede omitir el ajuste del pH, ya que tenemos un ámbito de pH muy grande

para efectuar la extracción. (8, 18, 87)

V A N A D I O

FORMULA DEL QUELATO: VDDTC

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el VDDTC empieza poco antes de los 320m μ y disminuye hasta llegar a cero, sin presentar valores máximos ni mínimos (ver gráfica 16) (5)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 7, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 32) en la presencia de EDTA como agente enmascarante (4, 5), para valores de pH en el ámbito de 4 a 5 la extracción se lleva a cabo en forma incompleta con la presencia del EDTA, con KCN no es posible la extracción a cualquier valor de pH (4, 29, 34, 79).

Existen algunos iones, como los tartratos, citratos y fosfatos que no interfieren. El sustituto del NaDDTC en este caso es el pirrolidinditiocarbamato de sodio. (29, 31, 87)

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la

ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400m μ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 48) (29)

REACTIVOS:

Solución de V 50 p.p.m.

Solución de tartrato de sodio 0.1 M

Solución de hidróxido de amonio diluido

Solución de citrato de sodio 0.1 M

Acido clorhídrico diluido

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución que contenga 10 μ g de vanadio como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 2 ml. de tartrato de sodio y se diluye con hidróxido de amonio para ajustar el pH a 9 ó 10, se afora a 100 ml. con agua destilada y se extraen los elementos que interfieran con la solución de citrato de sodio varias veces hasta que la fase orgánica sea incolora, se coloca en un embudo de separación y a la fase acuosa se le ajusta el pH entre 4 y 5 con el ácido clorhídrico. Se agregan 5 ml. de NaDDTC y 10 ml. de tetracloruro de carbono, agitando fuertemente por es-

pacio de tres minutos y se procede a realizar la medición de la absorción a 450 μ . (29, 87)

Z I N C

FORMULA DEL QUELATO: Zn(DDTC)_2

ESPECTRO DE ABSORCION:

La absorción que presenta el Zn(DDTC)_2 tiene un rango muy pequeño, es de los 300 a los 400m μ , para disminuir y llegar a cero, sin presentar valores máximos ni mínimos. (Ver gráfica 17) (5, 70)

EXTRACTIVILIDAD:

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (ver gráfica 33), en la presencia de KCN como agente enmascarante (4, 5) para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 con el KCN se puede realizar una extracción en forma incompleta, una vez que precipita el Zn(DDTC)_2 si se agrega más, puede llegar hasta disolverse. Con el EDTA no es posible la extracción a ningún valor de pH, en valores de pH de 4 a 6 la extracción se lleva a cabo en forma muy incompleta (4, 18, 37, 42, 43, 70, 78, 82, 84, 87, 89).

En concentraciones de 0 a 20 p.p.m. el quelato sigue la

ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 380 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Ver gráfica 49) (37)

REACTIVOS:

Solución de Zn 50 p.p.m.

Solución enmascarante: se prepara mezclando 6 g. de etanolamina en 120 ml. de etanol puro, agregando 3.5 g de disulfuro de carbón, la solución resultante contiene 7 % de dietanolamin ditiocarbamatos con una duración de una semana.

Solución de acetato de sodio y amoniaco (50- - 50 %)

Solución de NaDDTC al 0.01 %

Tetracloruro de carbono (disolvente)

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION:

A una solución muestra que contenga 10 μg de Zn como mínimo en 25 ml. de agua, se le agregan 2 ml. de la solución enmascarante y se ajusta el pH a un valor de 5 a 9 con el acetato de sodio.

Así preparada la solución, se extrae con varias porciones de NaDDTC (sin tomar en cuenta la formación de cristales,

ya que son de otros iones que interfieren) hasta que sea de un color verde, agregar 5 ml. de tetracloruro de carbono y agitar durante 1 minuto y procédase a realizar la medición de la absorción a 310 $m\mu$. (37, 42, 70, 87)

T A B L A 1

VIDA MEDIA DEL ACIDO DIETILDITIOCARBAMICO

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	5.0
Vida media en minutos	0.5	4.9	51.	498.	5.040

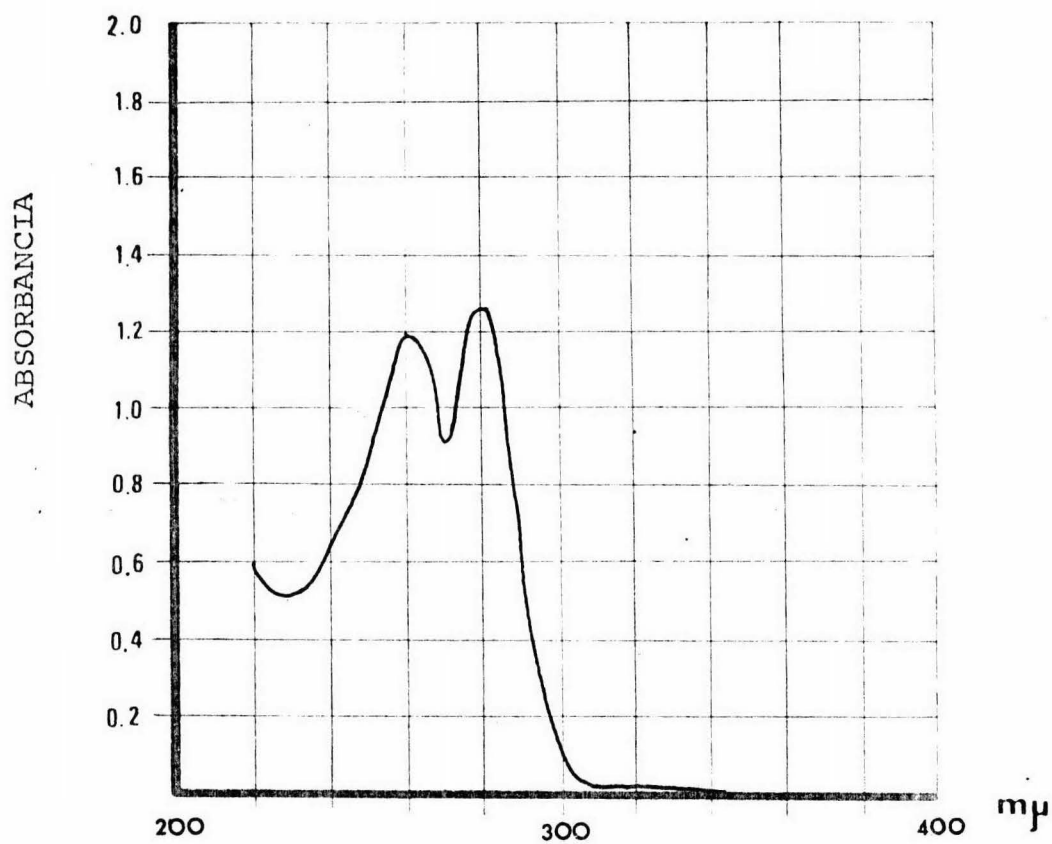
GRAFICA No. 1

NOMBRE DEL ELEMENTO: NaDDTC en CCl_4

ABSORBANCIA CONTRA λ

LONGITUD DE ONDA en $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 2

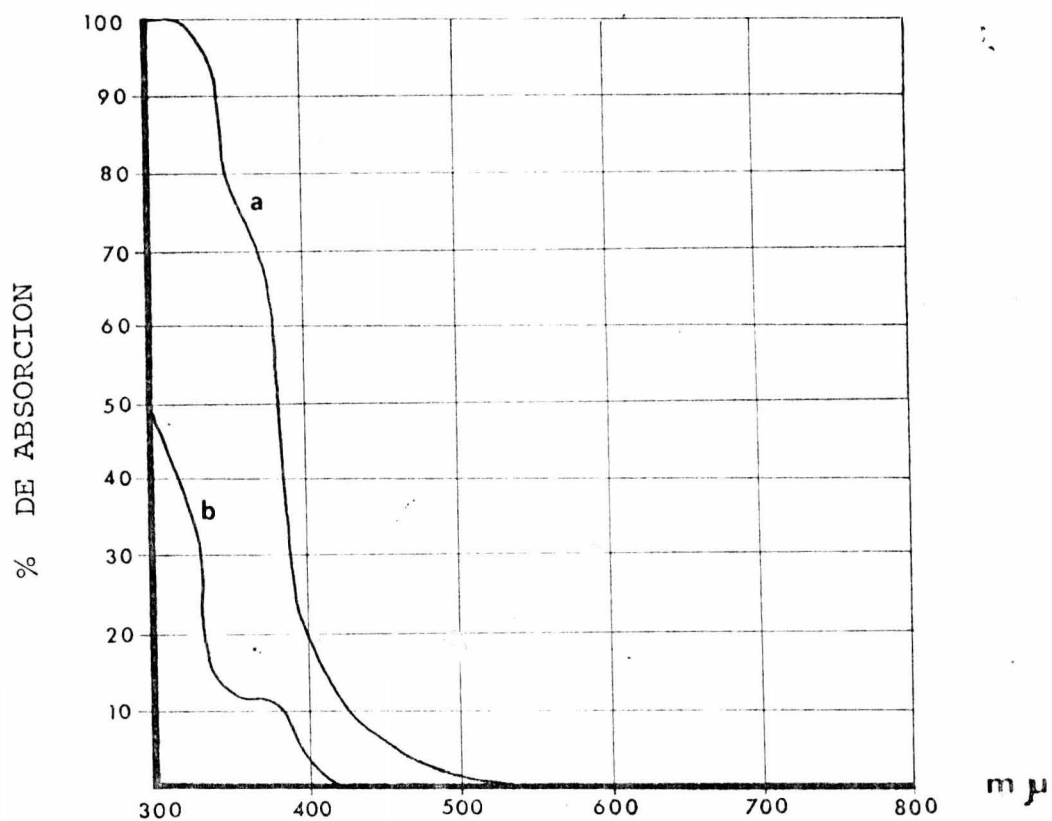
NOMBRE DEL ELEMENTO: **ANTIMONIO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de **Sb** en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de **Sb** en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



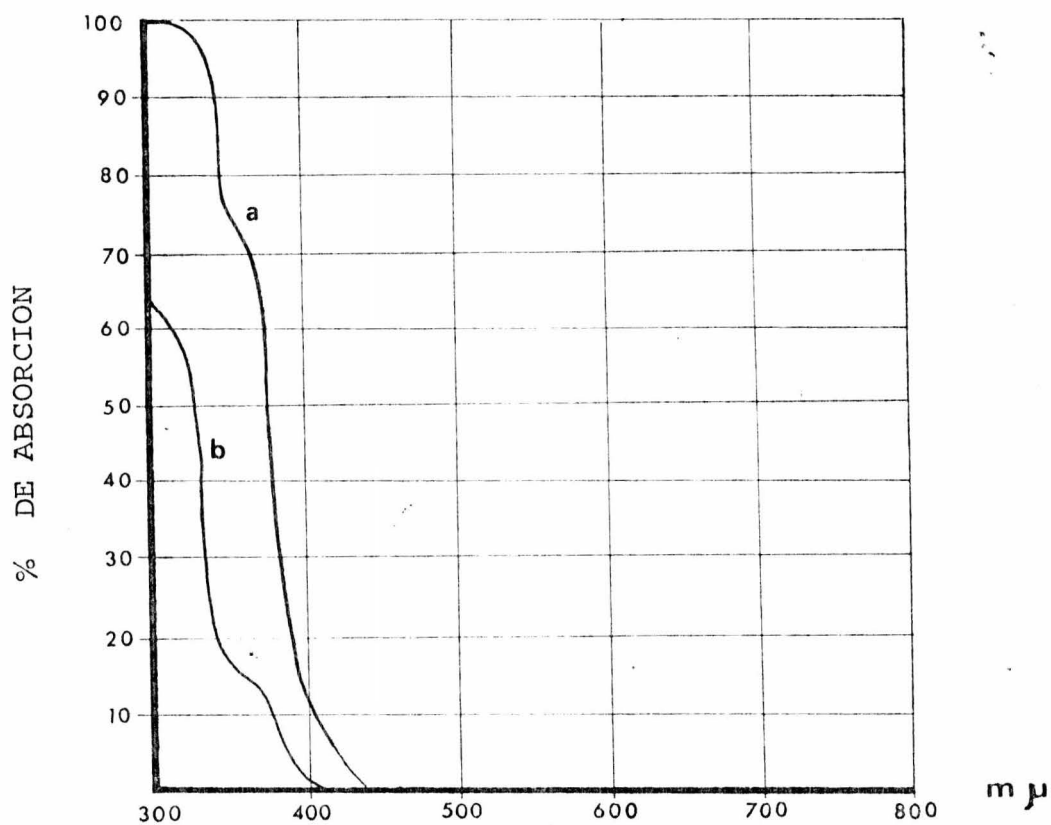
GRAFICA No. 3

NOMBRE DEL ELEMENTO: **ARSENICO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de As en 25 ml. de CCl_4 b) 10 g. de As en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 4

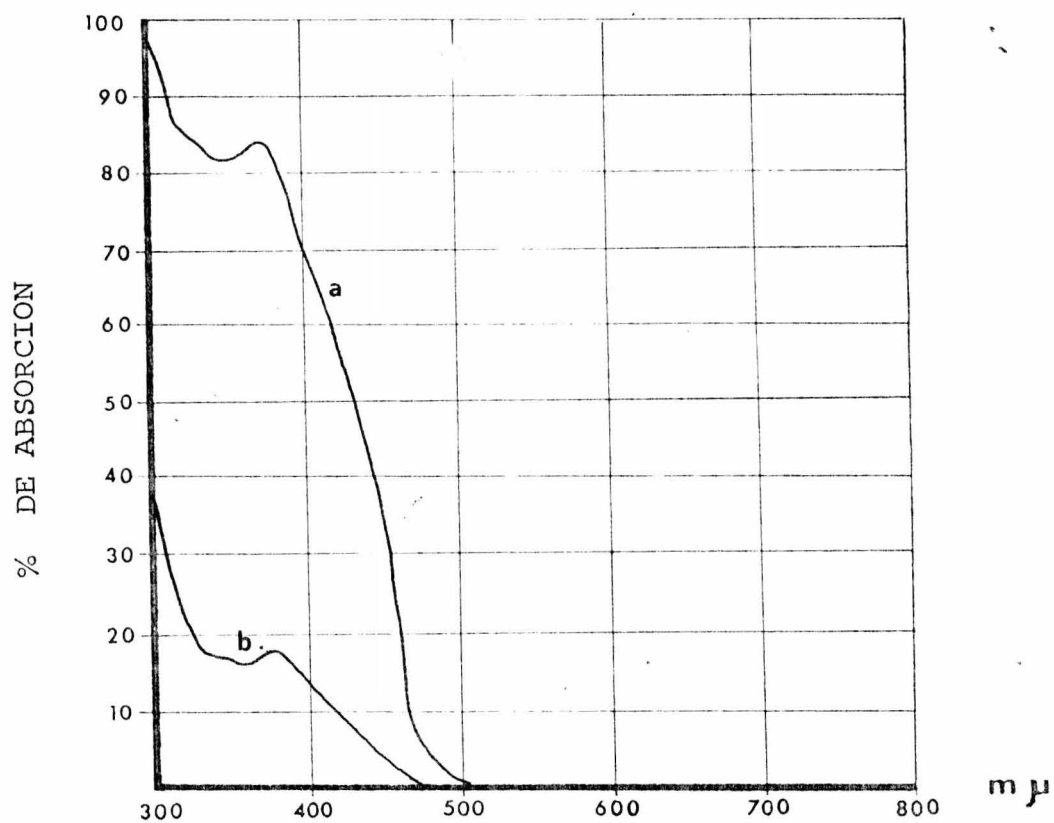
NOMBRE DEL ELEMENTO: **BISMUTO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Bi en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Bi en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 5

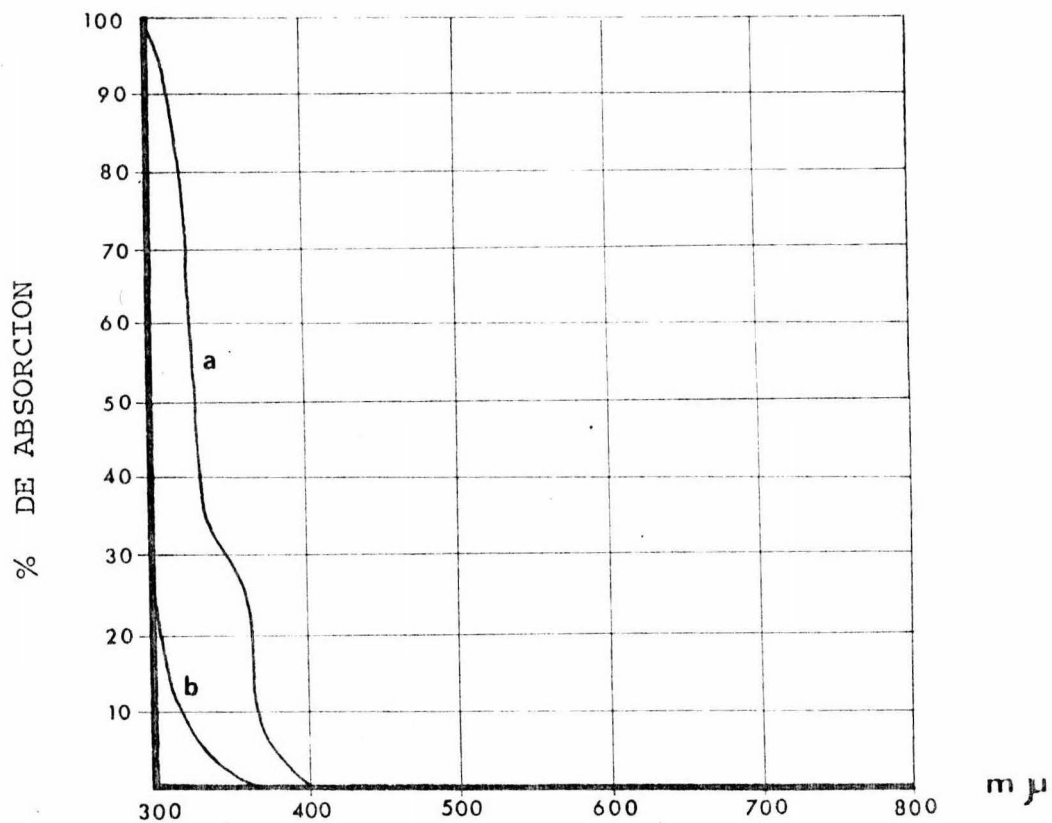
NOMBRE DEL ELEMENTO: CADMIO

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Cd en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Cd en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



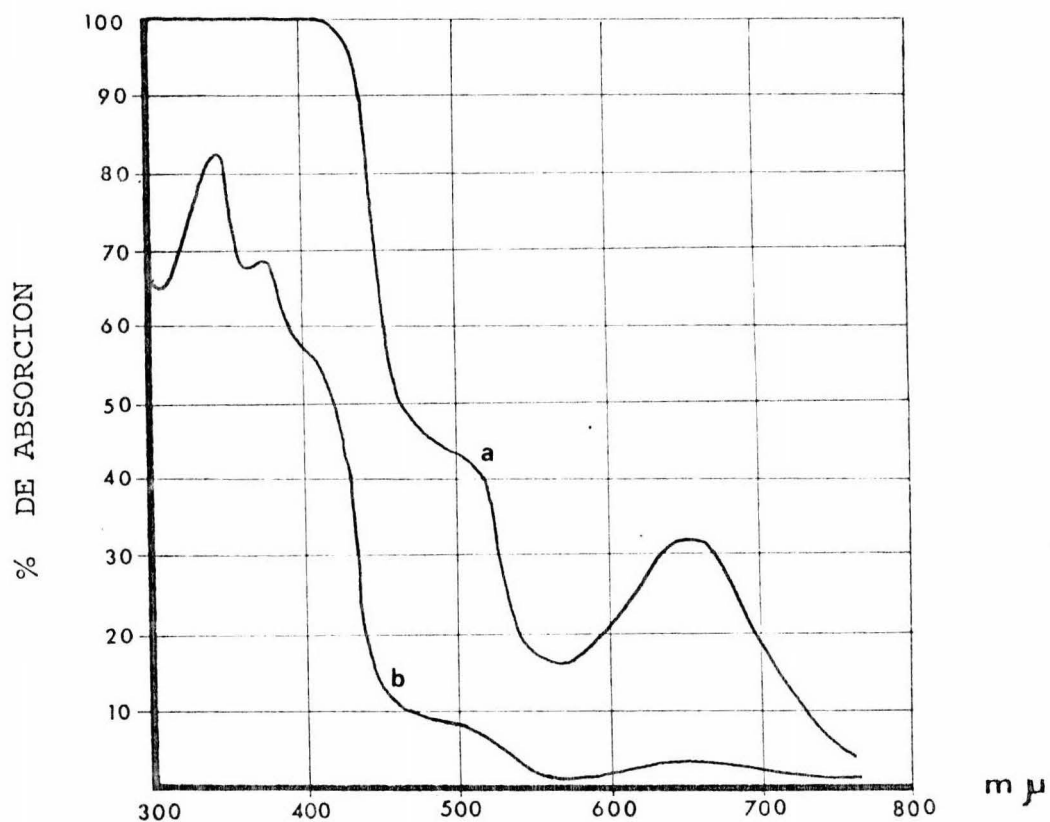
GRAFICA No. 6

NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Co en 25 ml. de CCl_4 b) 10 g. de Co en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 7

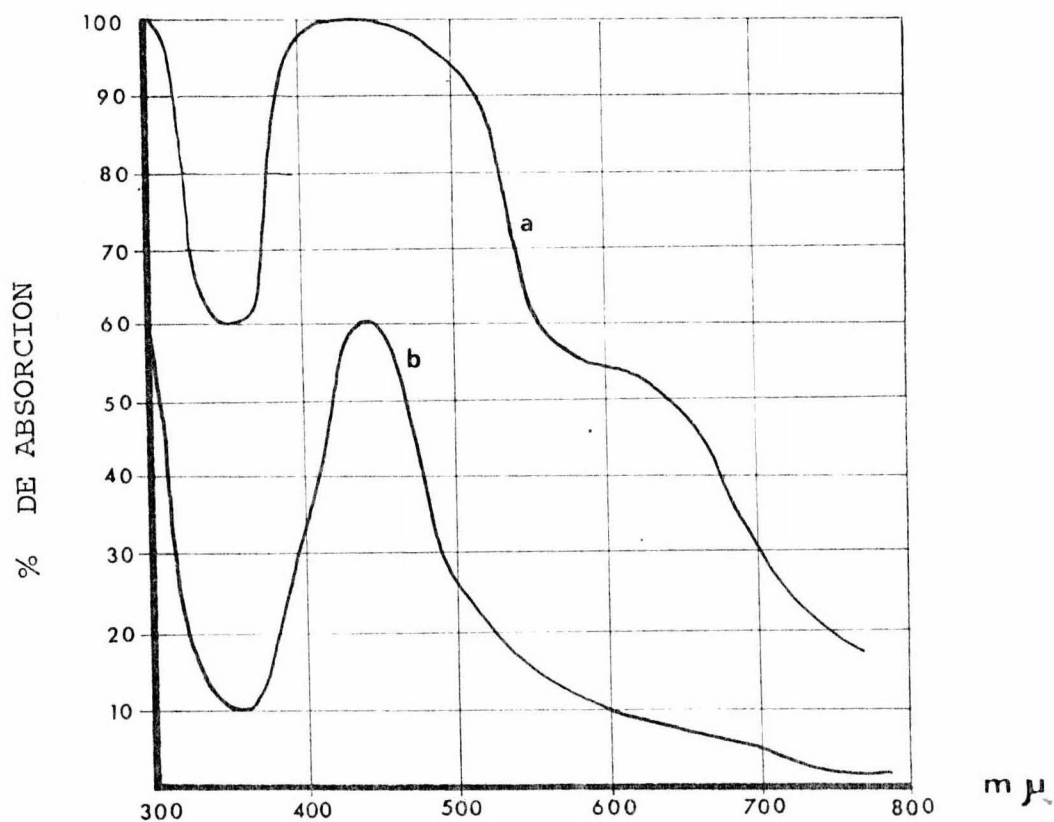
NOMBRE DEL ELEMENTO: **COBRE**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Cu en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Cu en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 8

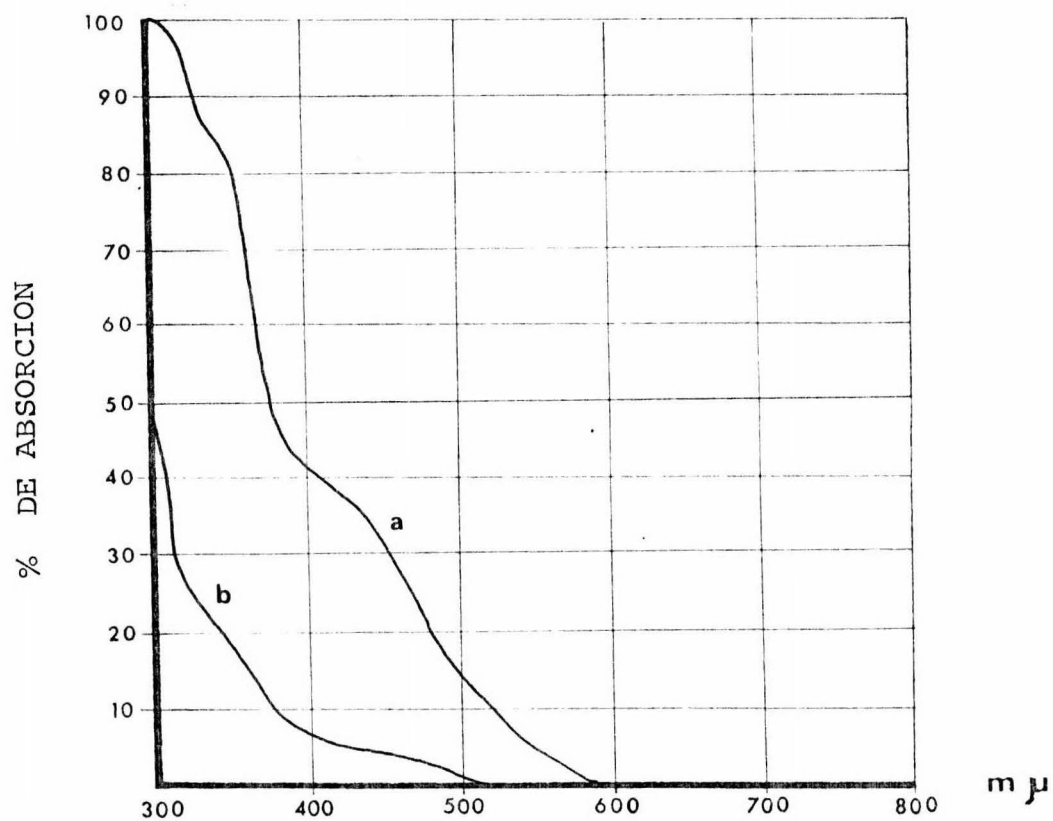
NOMBRE DEL ELEMENTO: **ESTAÑO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de **Sn** en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de **Sn** en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 9

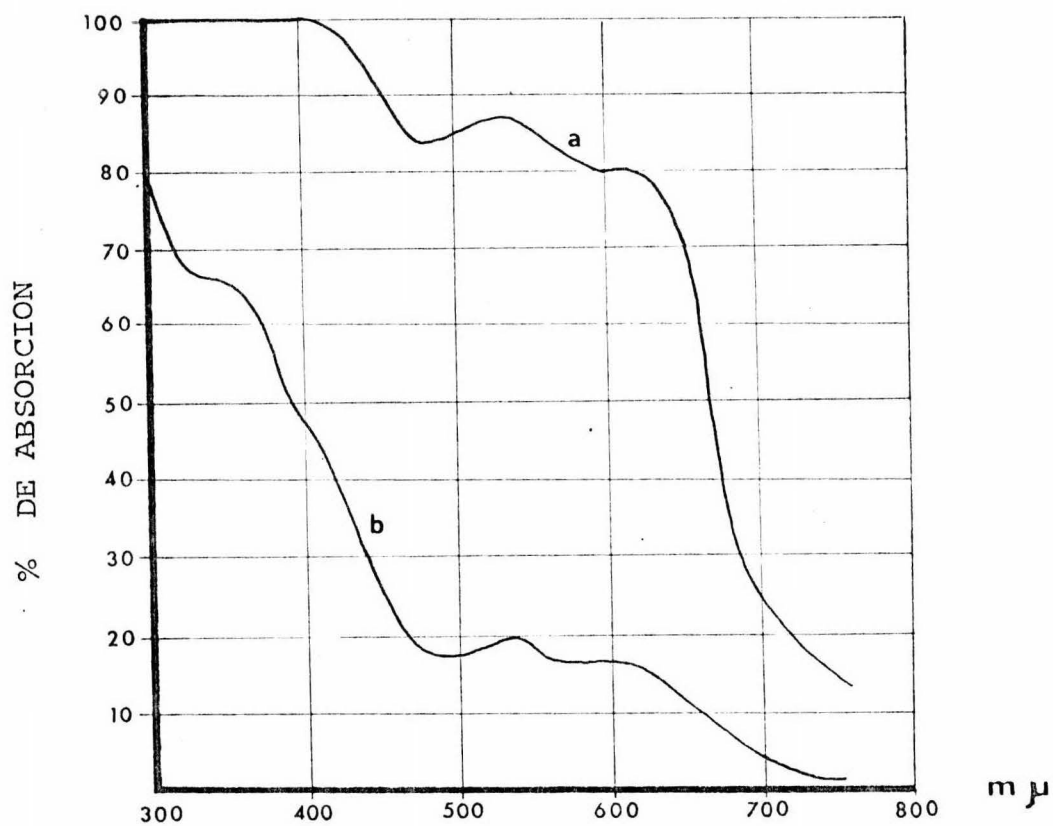
NOMBRE DEL ELEMENTO: FIERRO

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Fe en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Fe en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 10

NOMBRE DEL ELEMENTO: **MANGANESO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

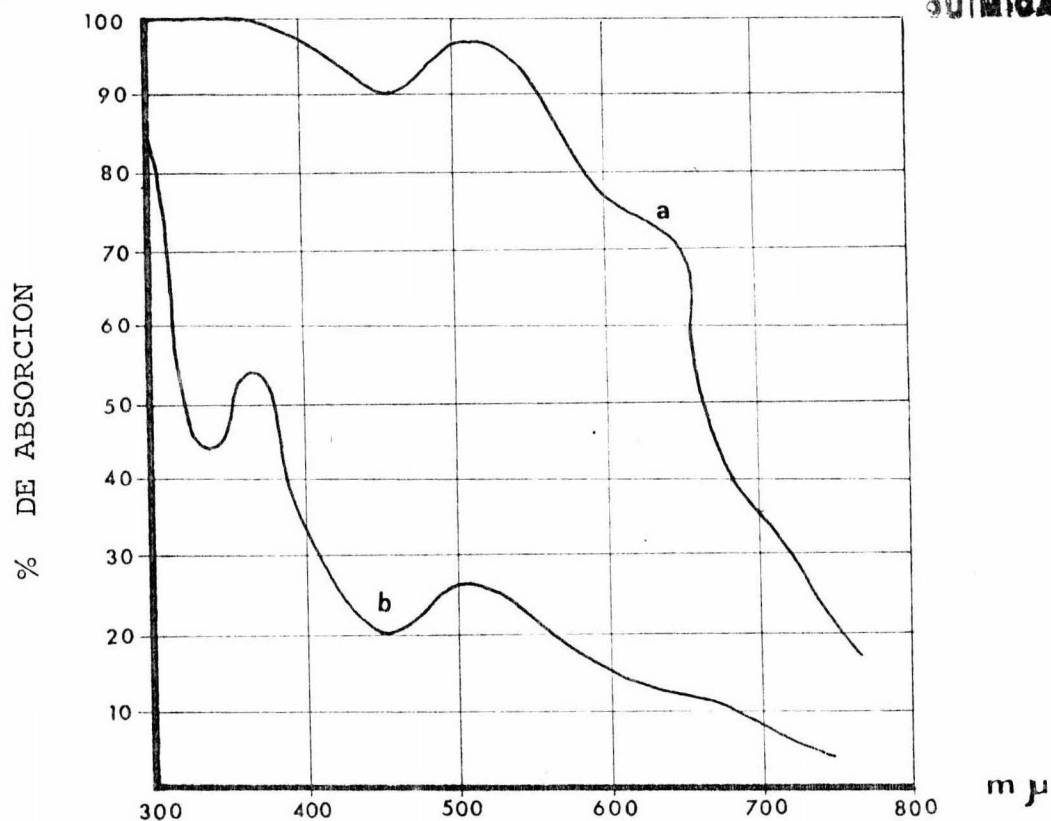
a) 100 g. de Mn en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Mn en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



QUIMICA



GRAFICA No. 11

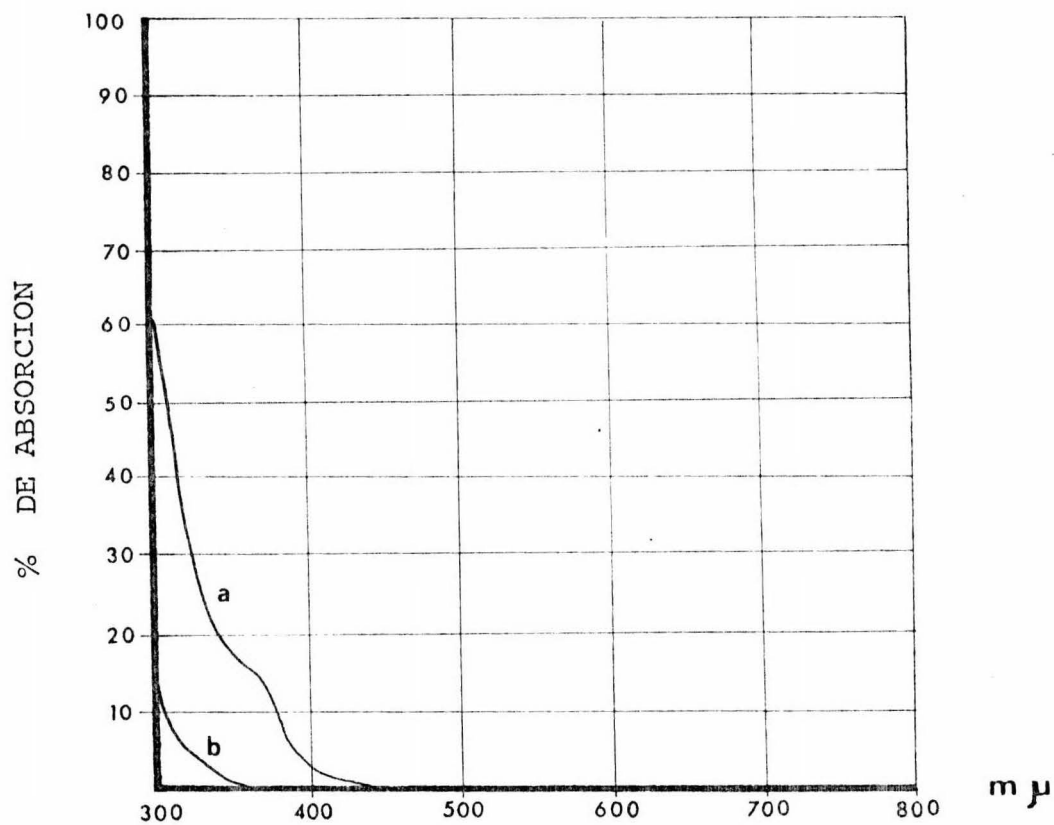
NOMBRE DEL ELEMENTO: **MERCURIO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Hg en 25 ml. de CCl₄

b) 10 g. de Hg en 25 ml. de CCl₄

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 12

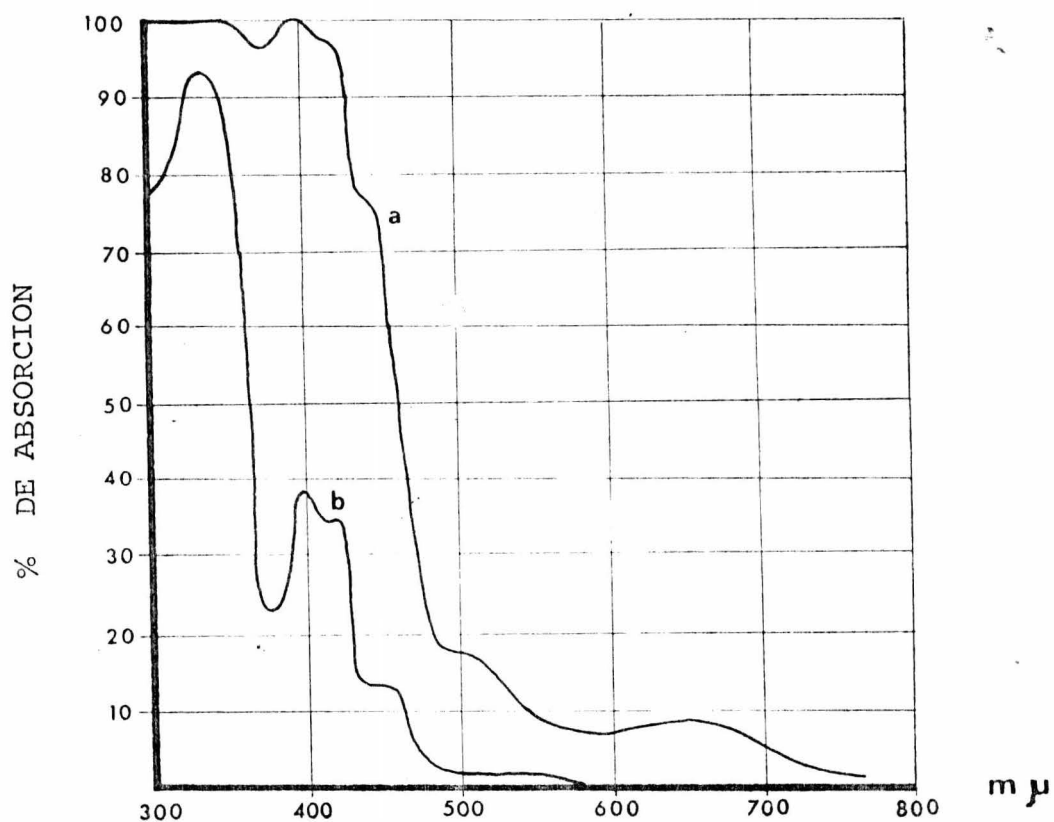
NOMBRE DEL ELEMENTO: **NIQUEL**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Ni en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Ni en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 13

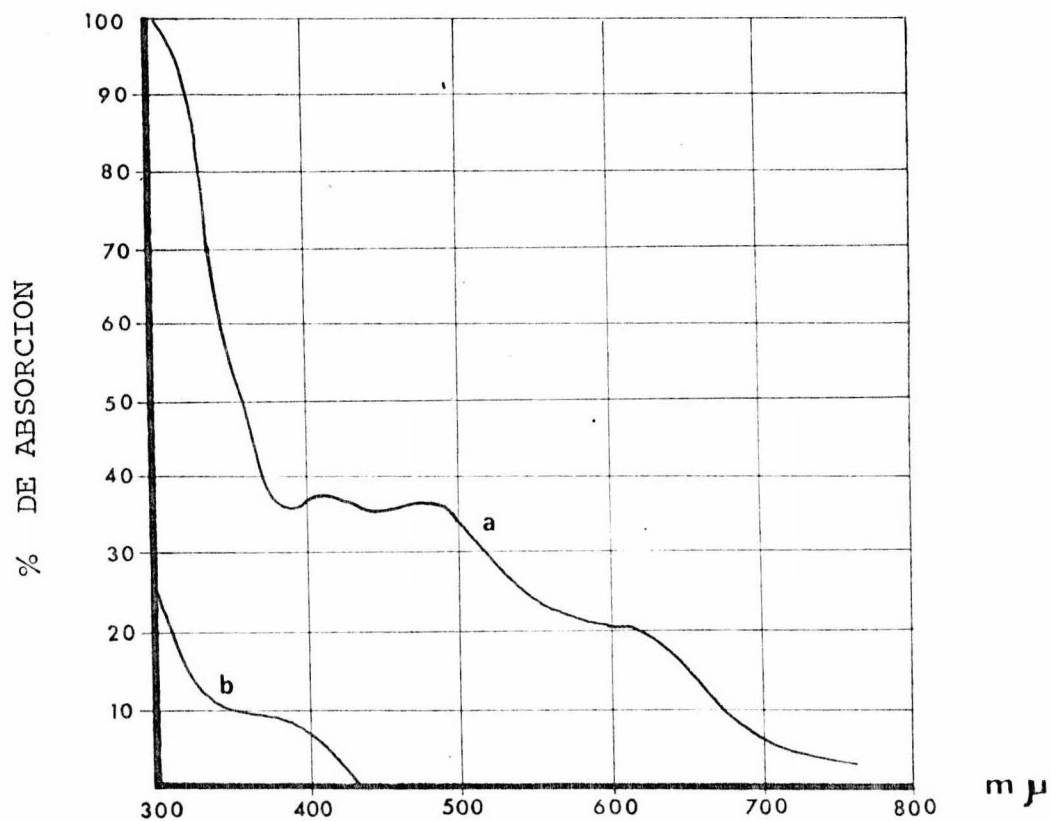
NOMBRE DEL ELEMENTO: **ORO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Au en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Au en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 14

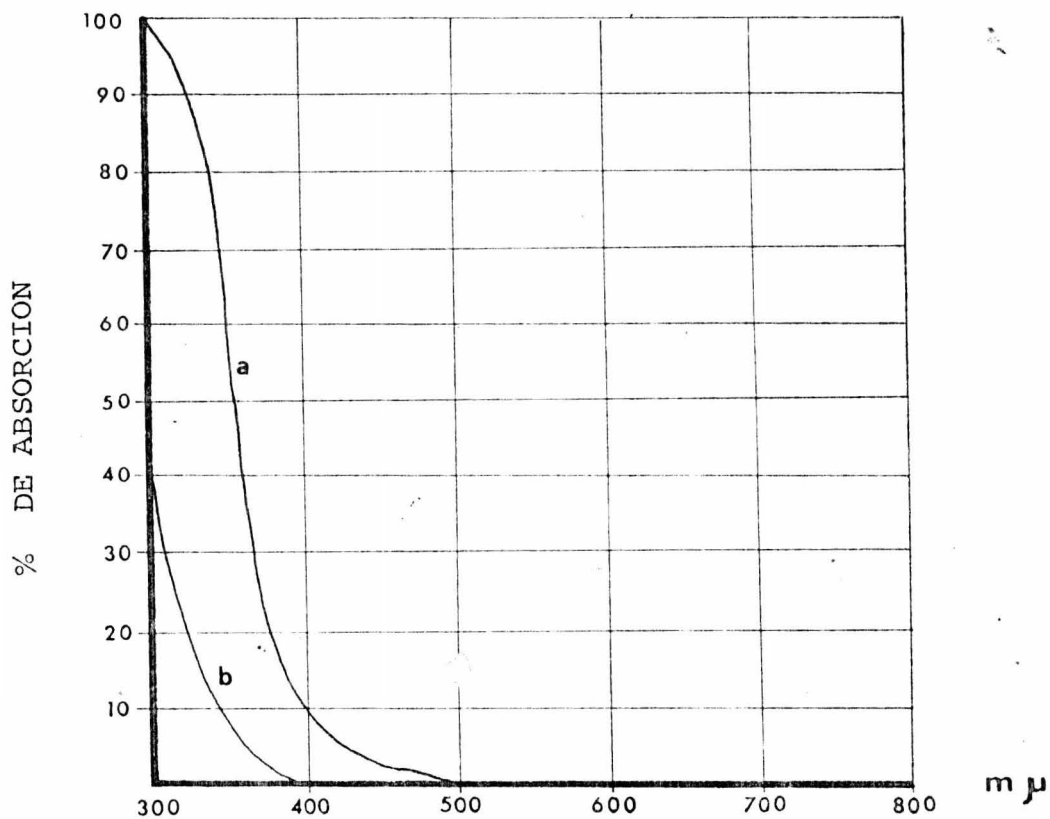
NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de Ag en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Ag en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 15

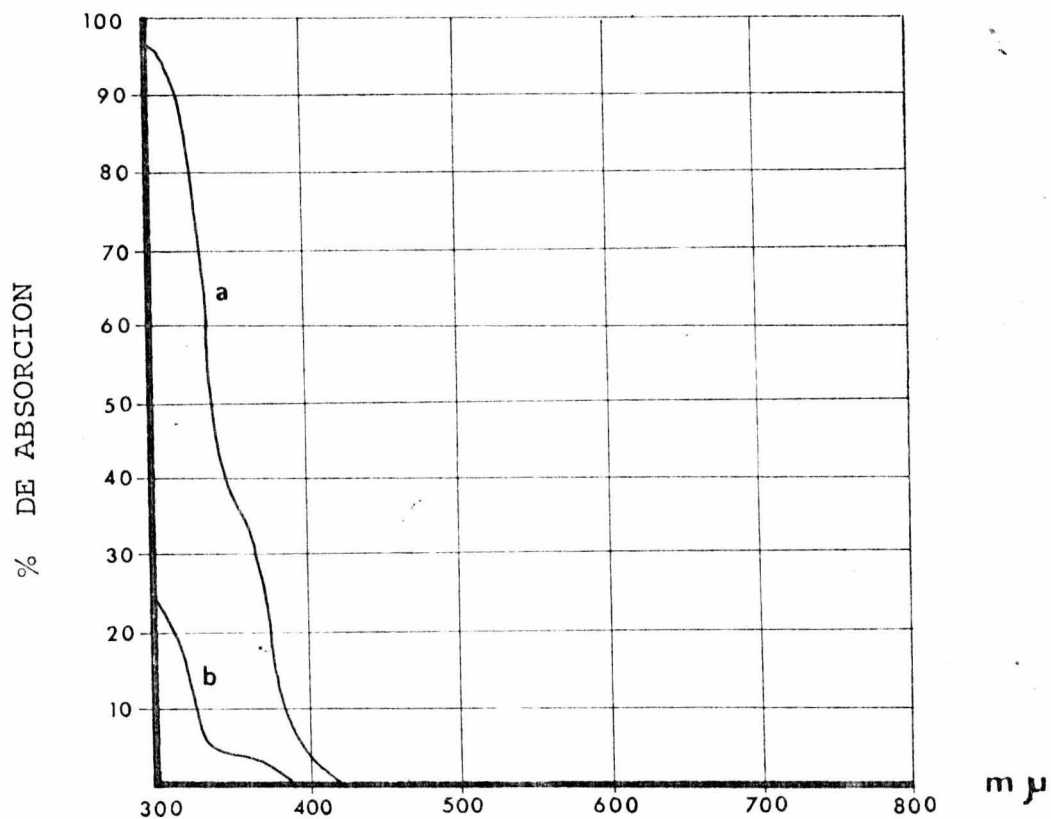
NOMBRE DEL ELEMENTO: **PLOMO**

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de **Pb** en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de **Pb** en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



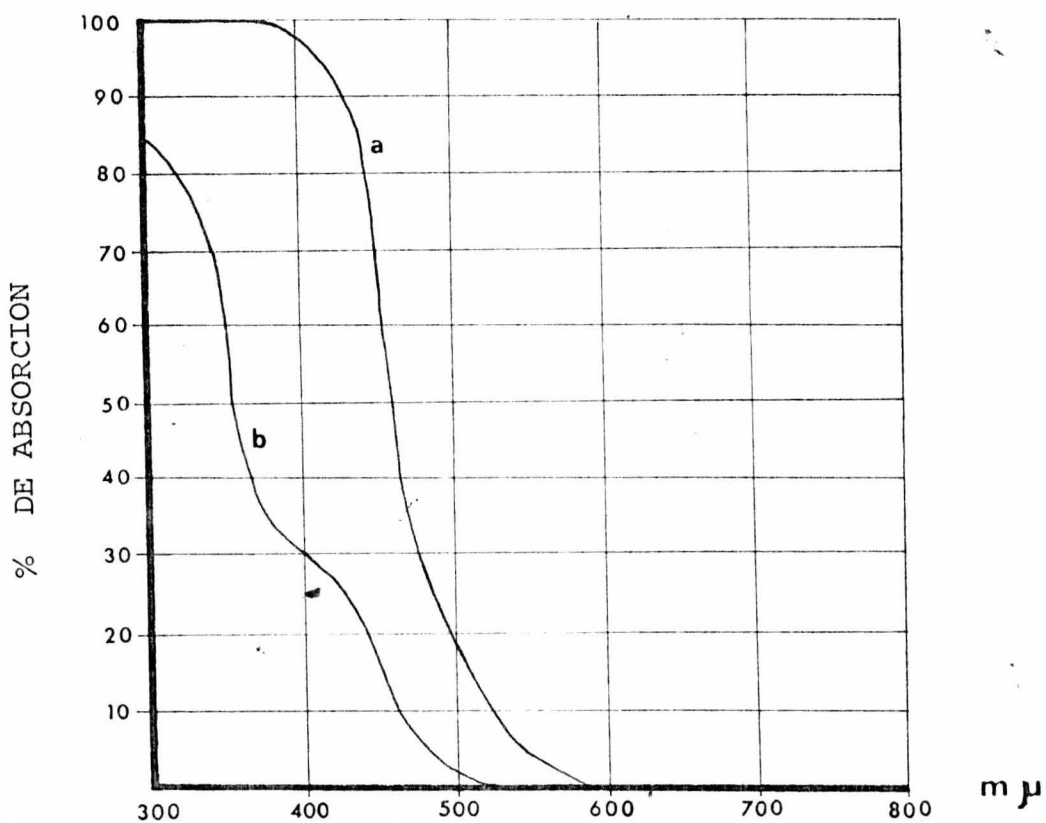
GRAFICA No. 16

NOMBRE DEL ELEMENTO: VANADIO

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

a) 100 g. de V en 25 ml. de CCl_4 b) 10 g. de V en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 17

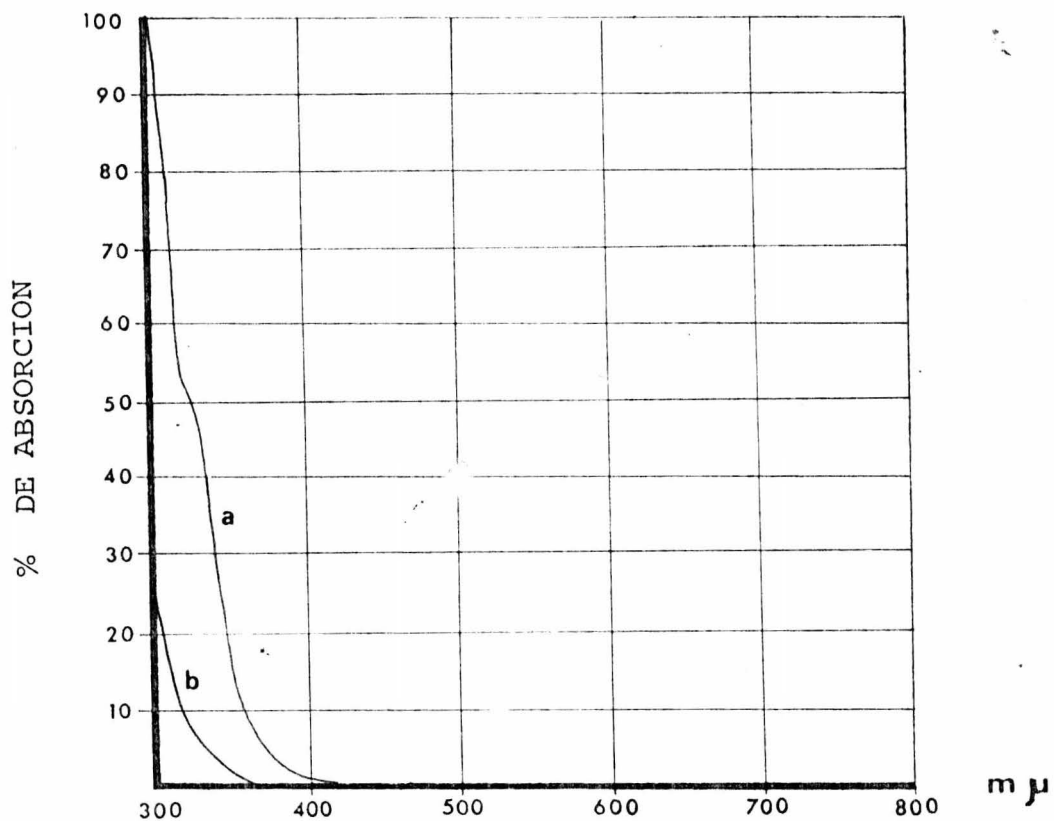
NOMBRE DEL ELEMENTO: ZINC

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

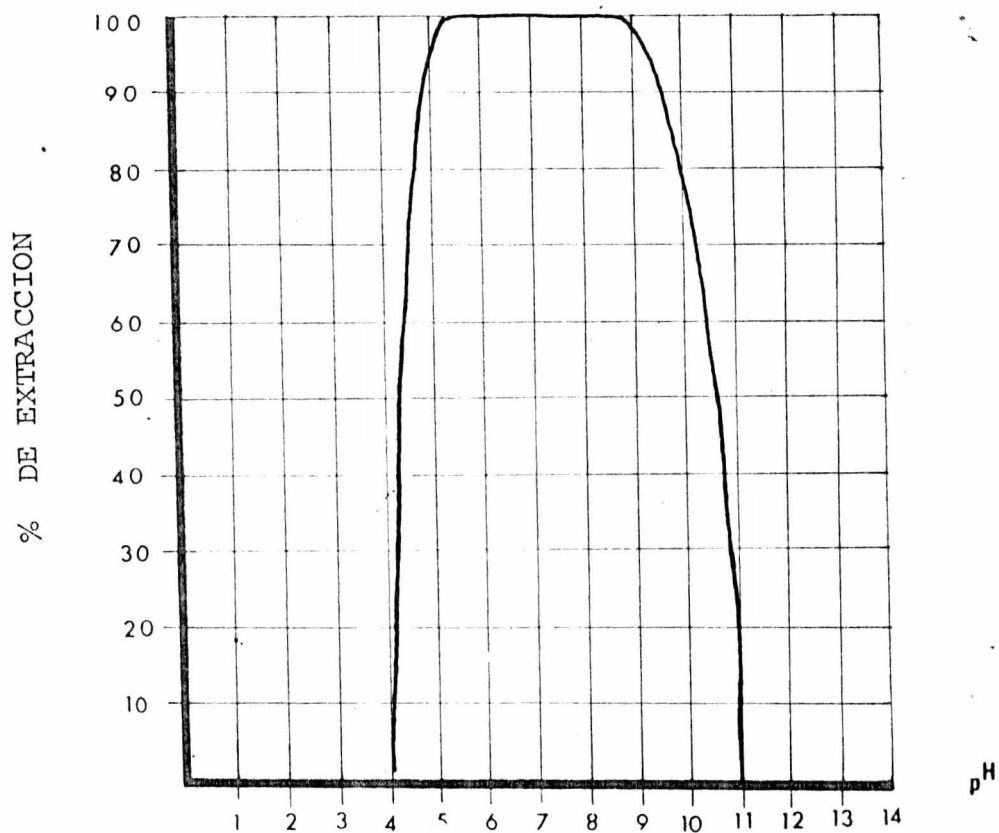
a) 100 g. de Zn en 25 ml. de CCl_4

b) 10 g. de Zn en 25 ml. de CCl_4

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



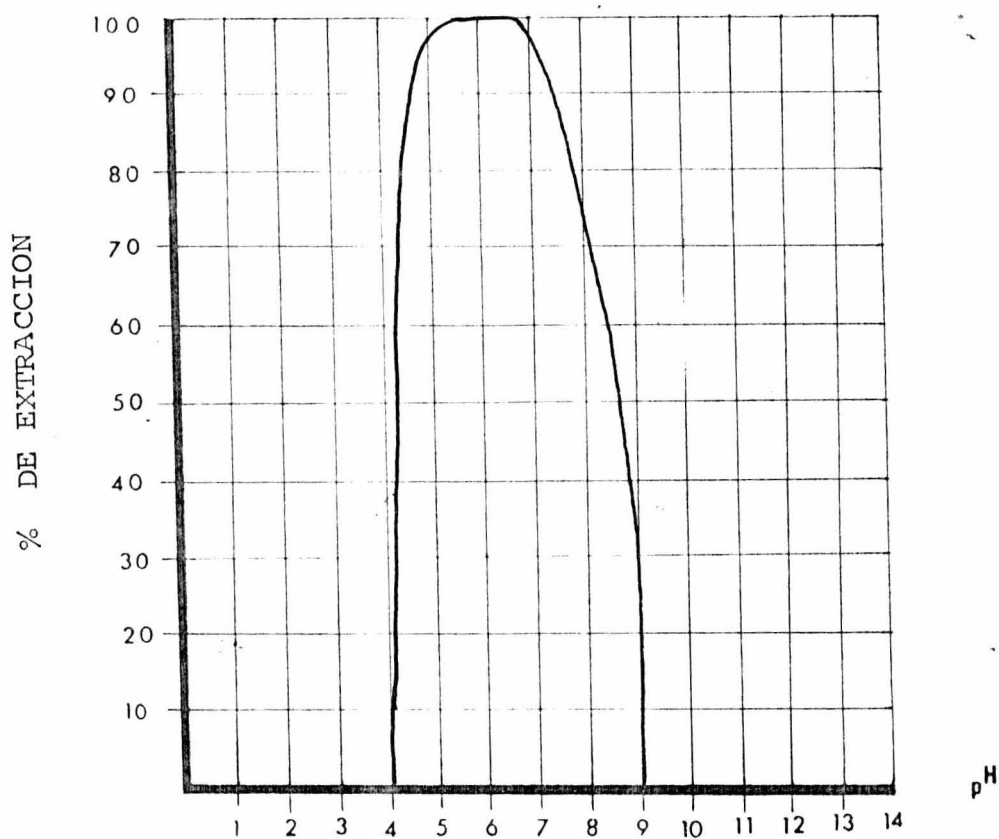
GRAFICA No. 18
NOMBRE DEL ELEMENTO: ANTIMONIO
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



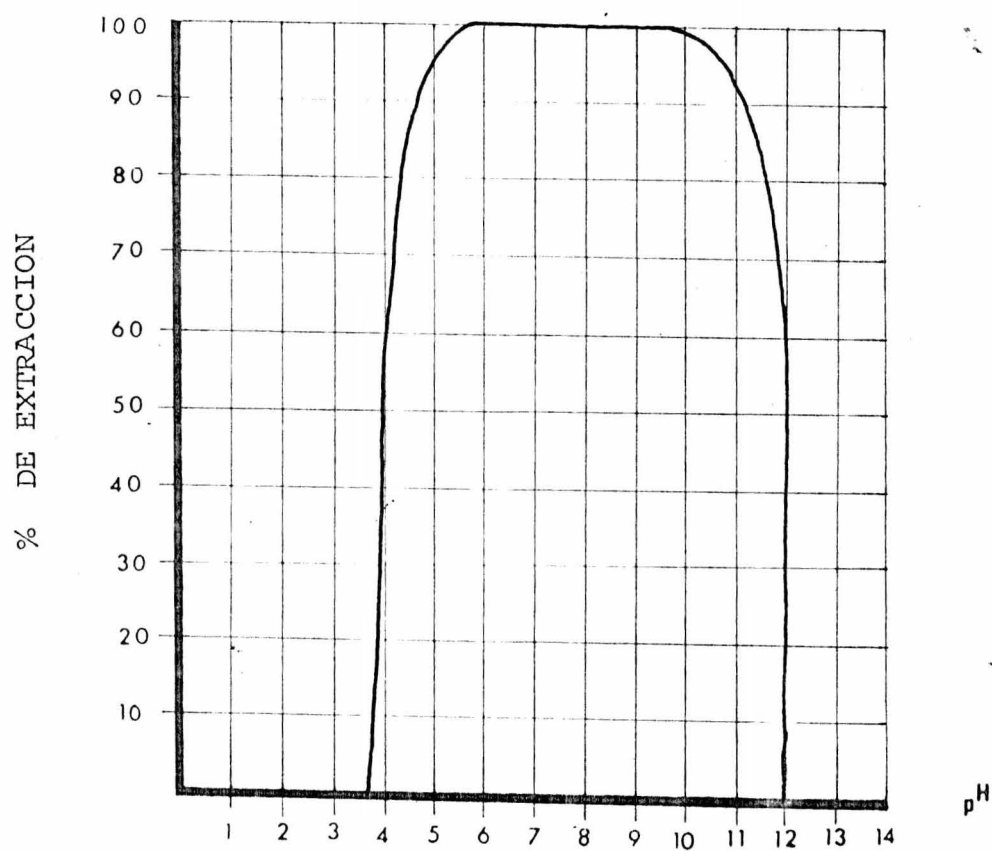
GRAFICA No. 19

NOMBRE DEL ELEMENTO: ARSENICO

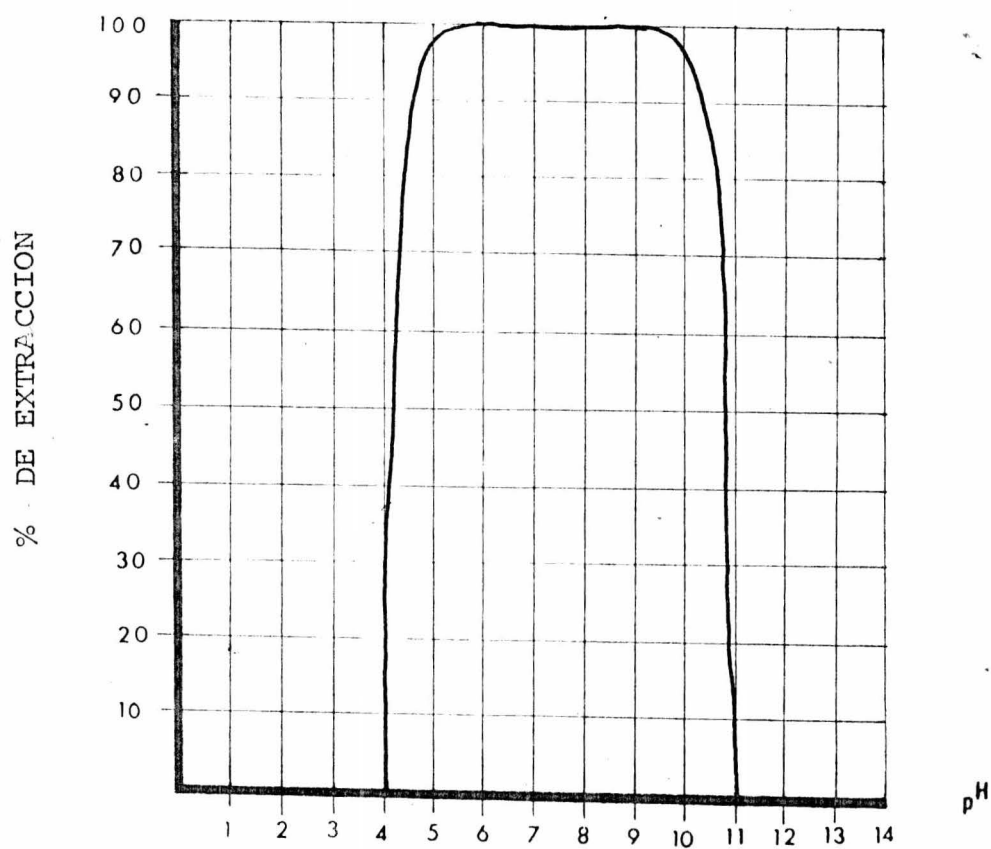
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 20
NOMBRE DEL ELEMENTO: **BISMUTO**
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



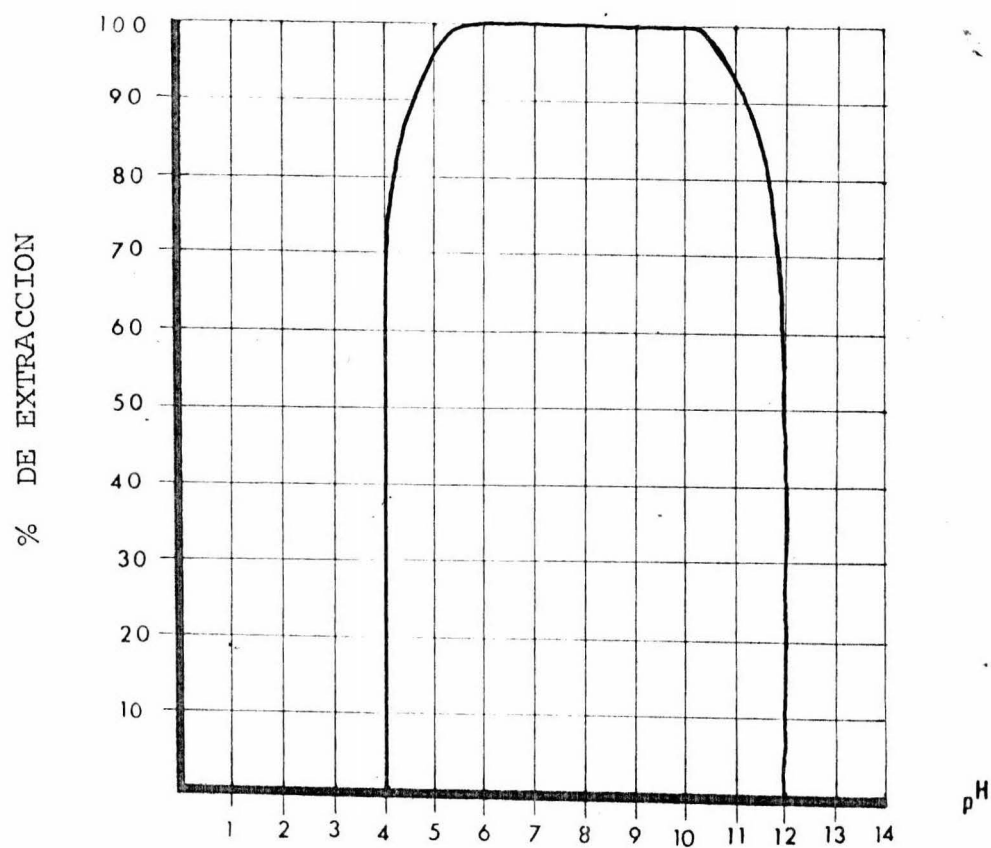
GRAFICA No. 21
NOMBRE DEL ELEMENTO: CADMIO
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



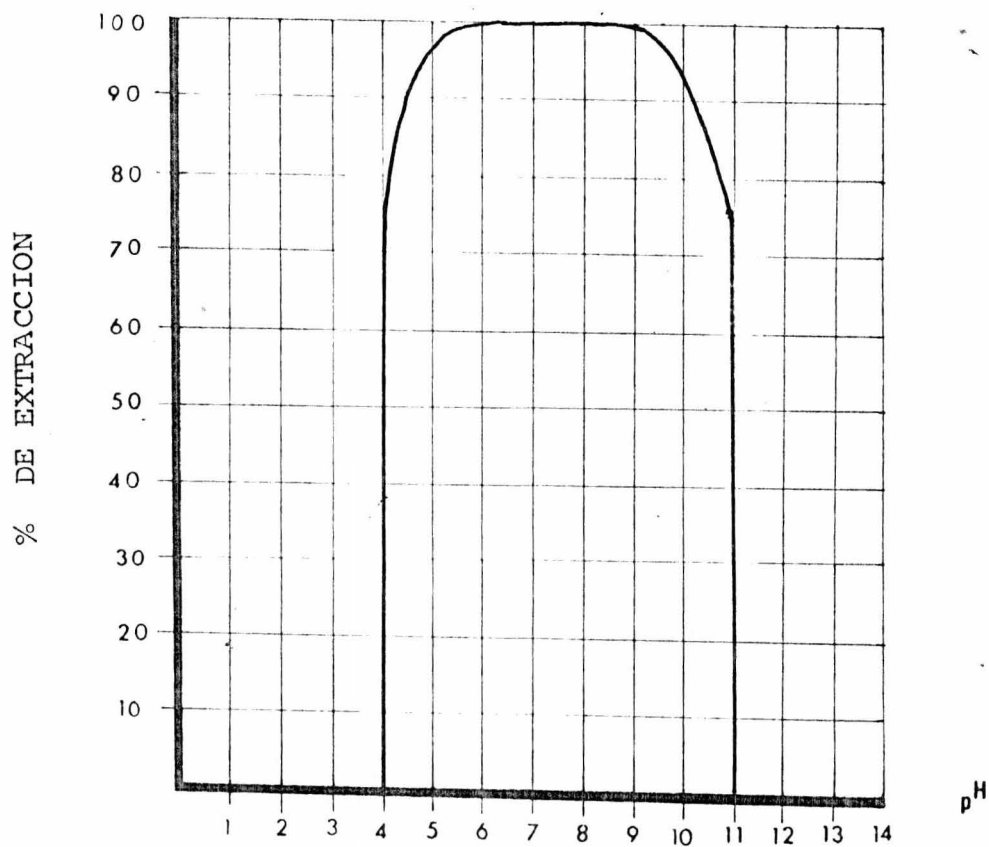
GRAFICA No. 22

NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO

% DE EXTRACCION CONTRA p^H



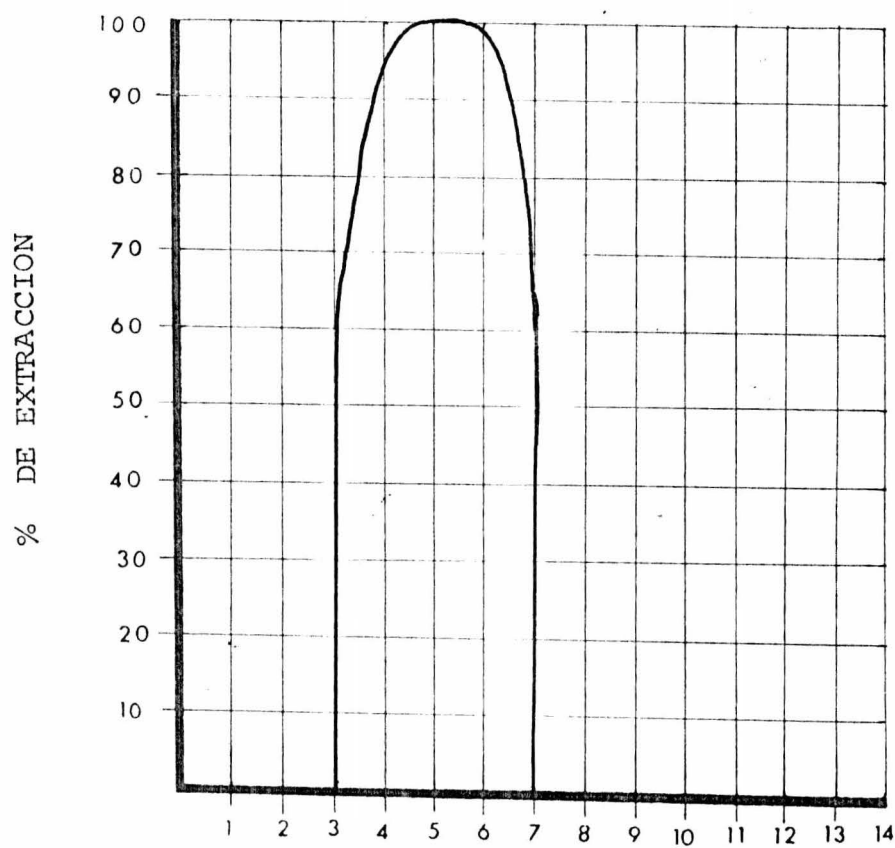
GRAFICA No. 23

NOMBRE DEL ELEMENTO: **COBRE**% DE EXTRACCION CONTRA p^H 

GRAFICA No. 24

NOMBRE DEL ELEMENTO: **ESTAÑO**

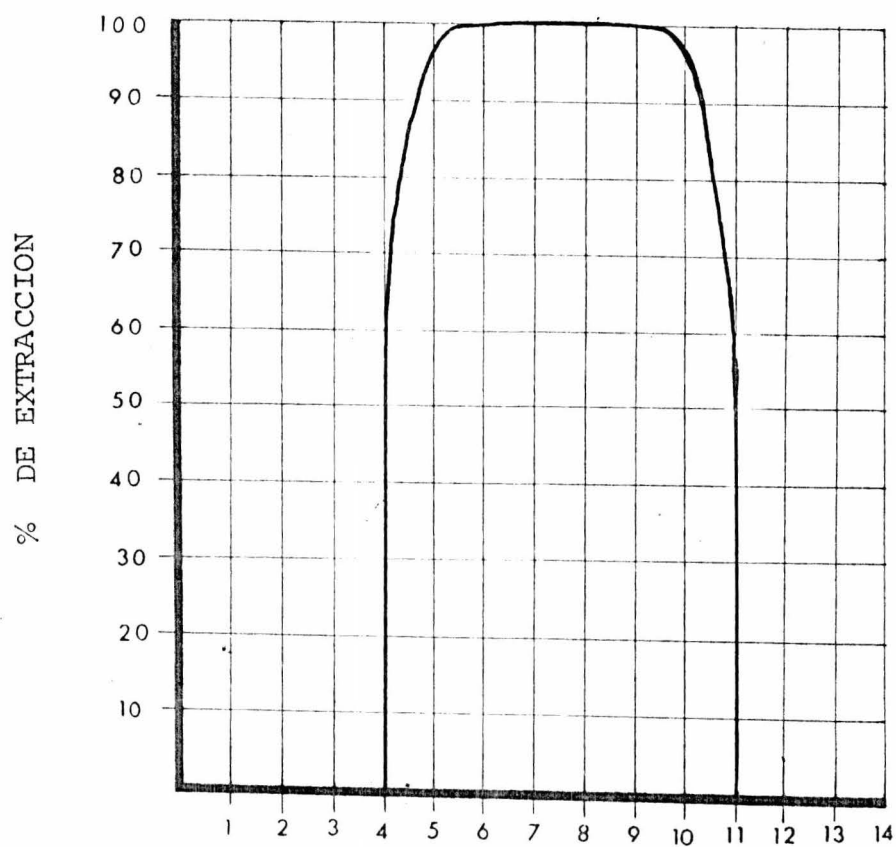
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 25

NOMBRE DEL ELEMENTO: **FIERRO**

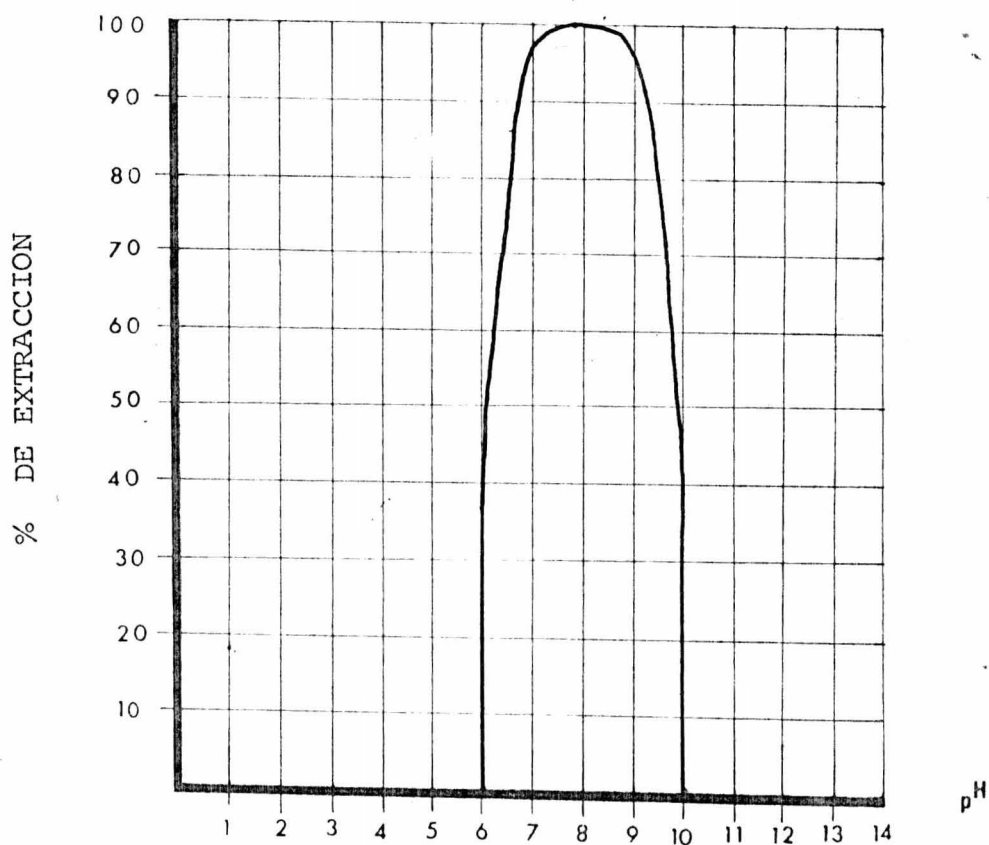
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 26

NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO

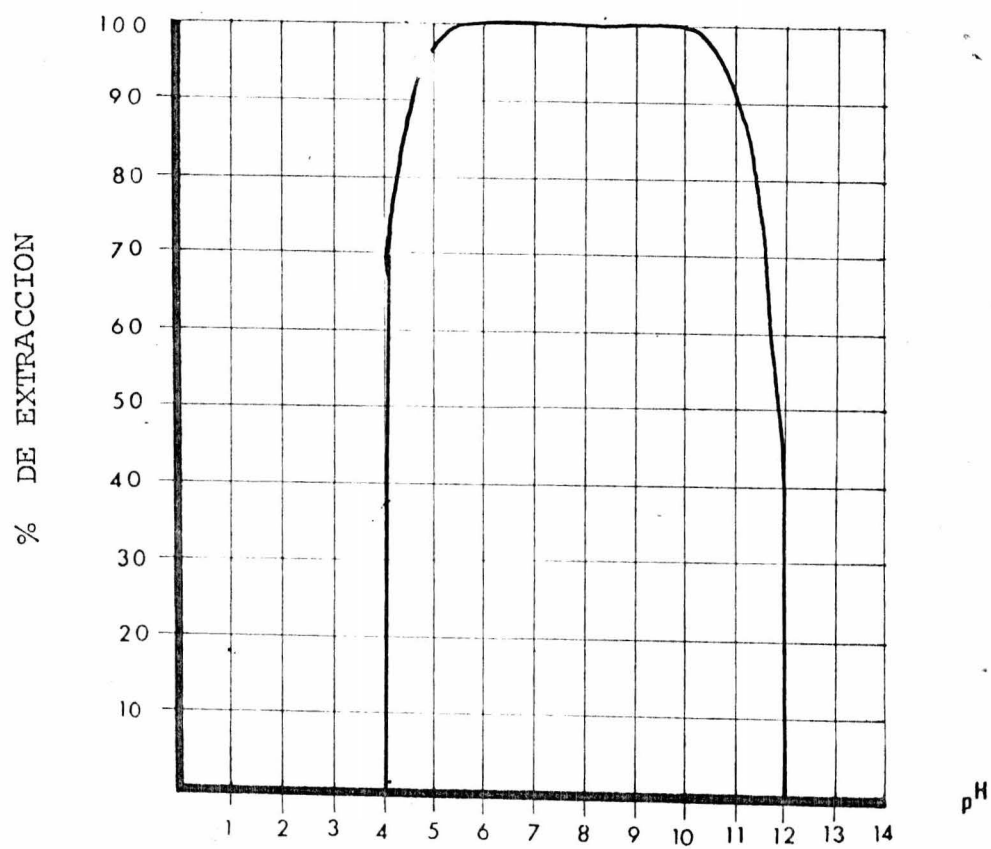
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 27

NOMBRE DEL ELEMENTO: **MERCURIO**

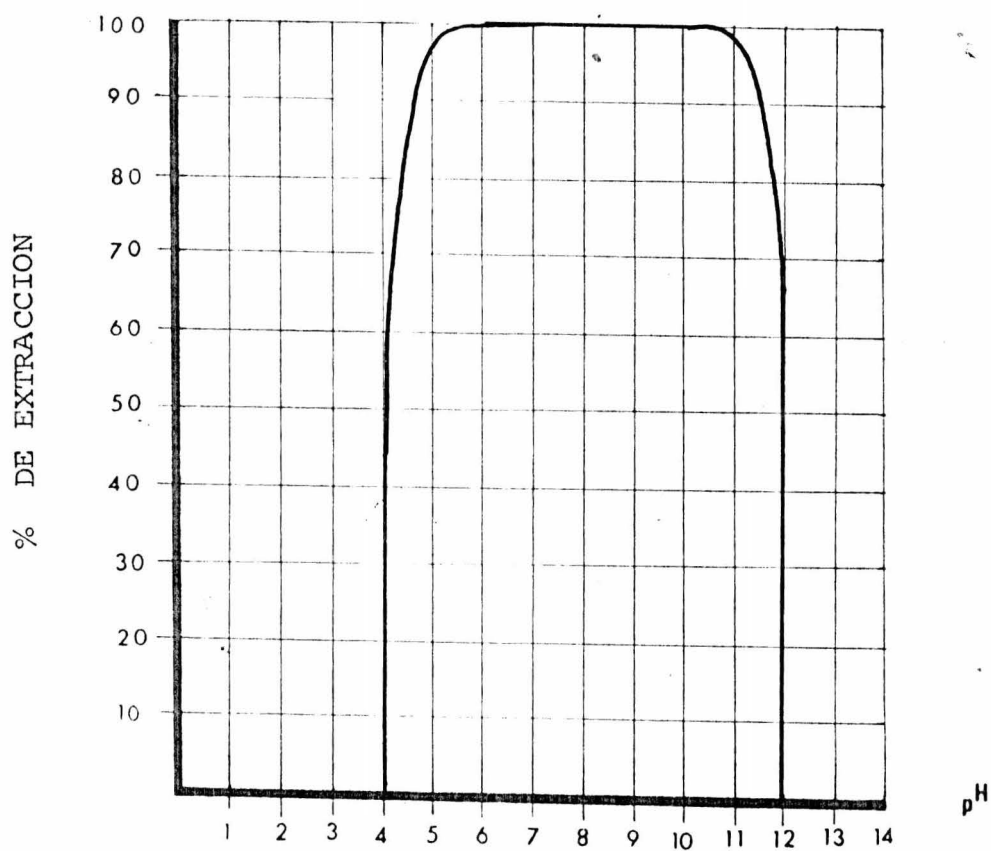
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 28

NOMBRE DEL ELEMENTO: **NIQUEL**

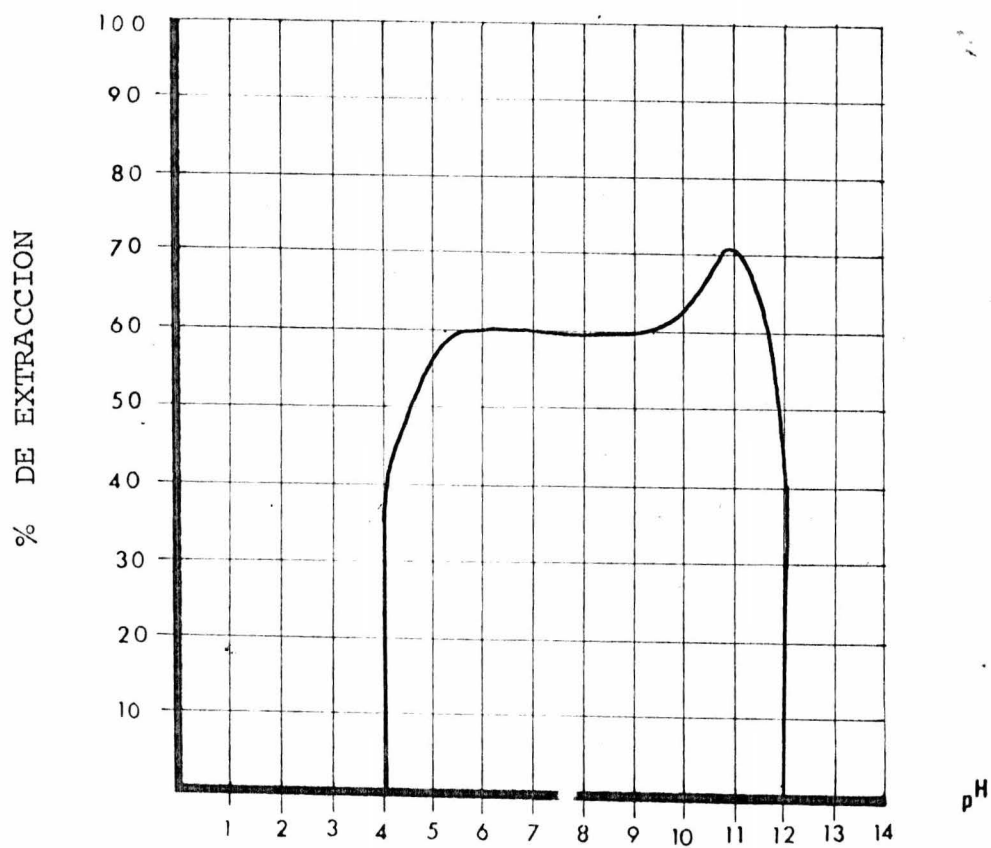
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 29

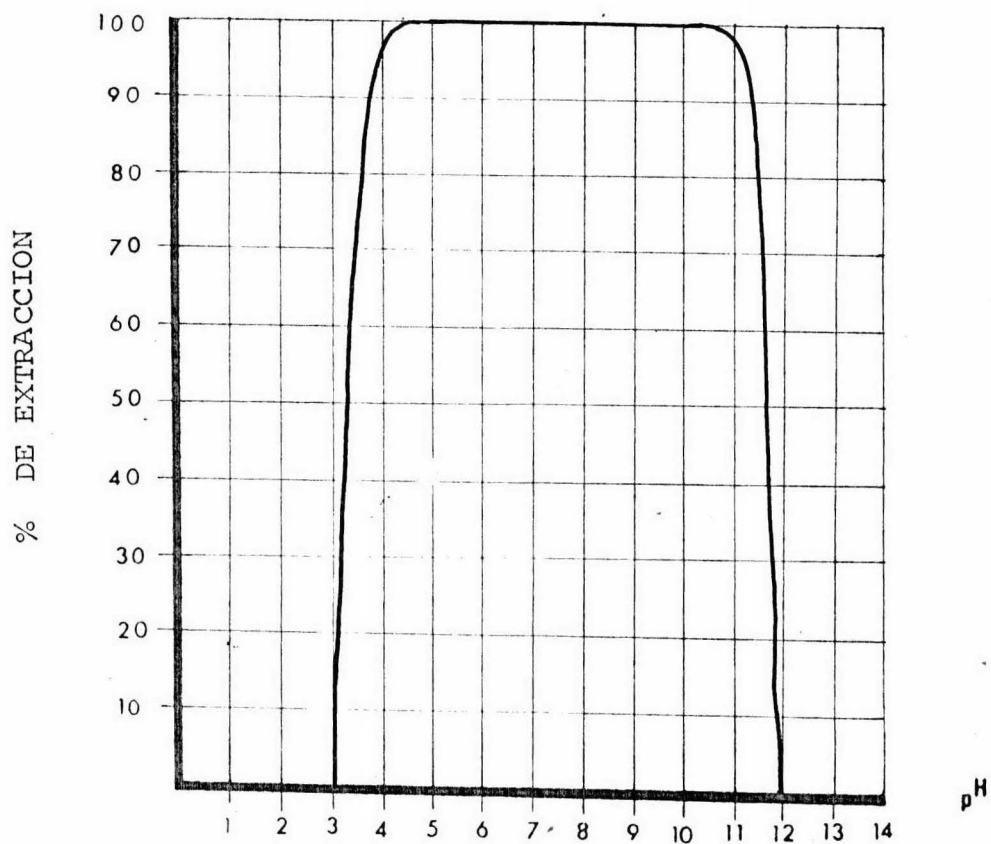
NOMBRE DEL ELEMENTO: ORO

% DE EXTRACCION CONTRA p^H

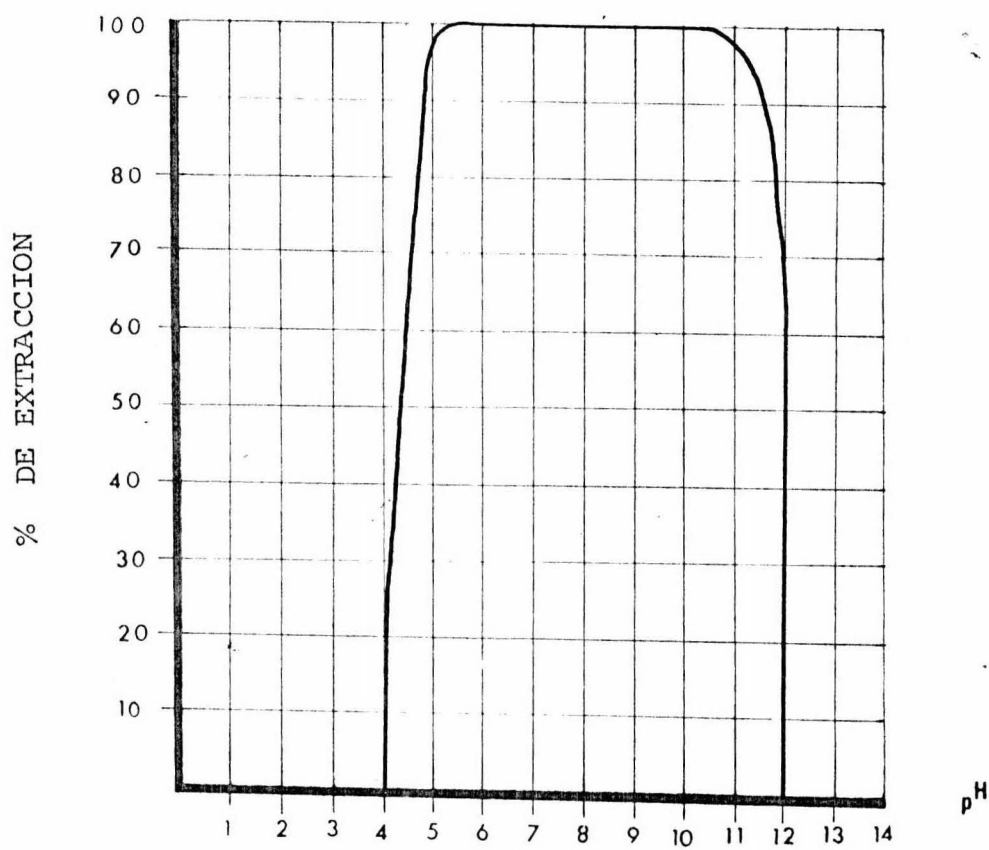


GRAFICA No. 30

NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



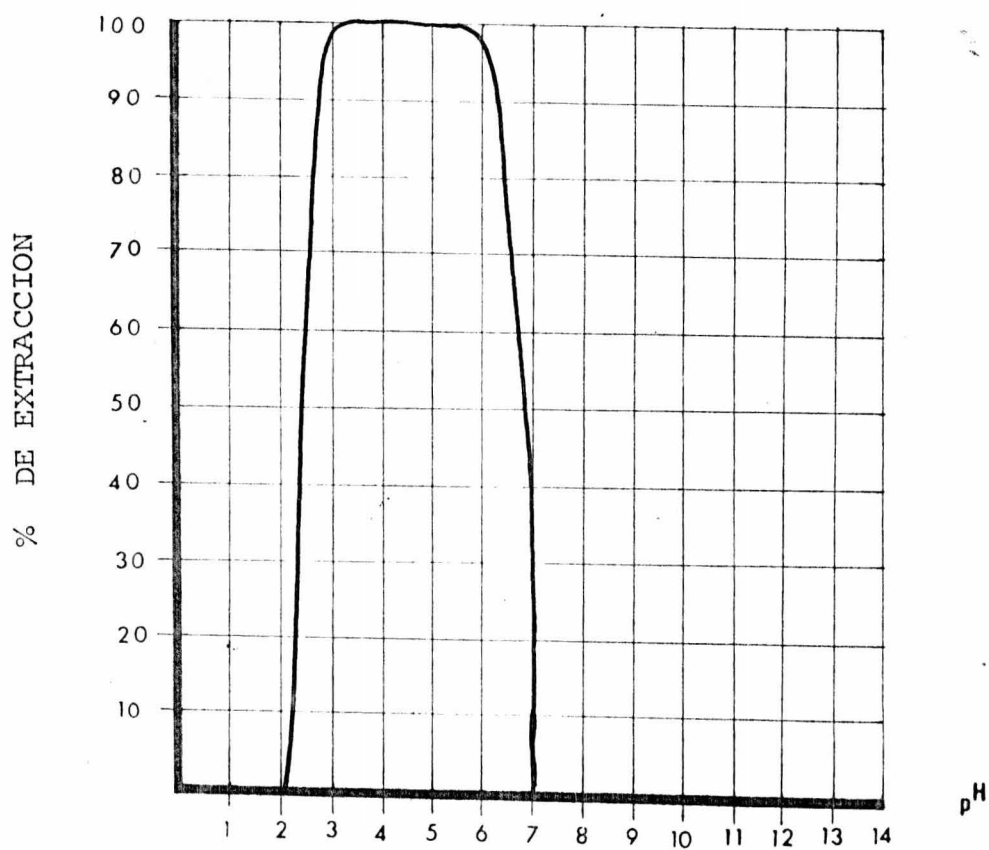
GRAFICA No. 31
NOMBRE DEL ELEMENTO: **PLOMO**
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



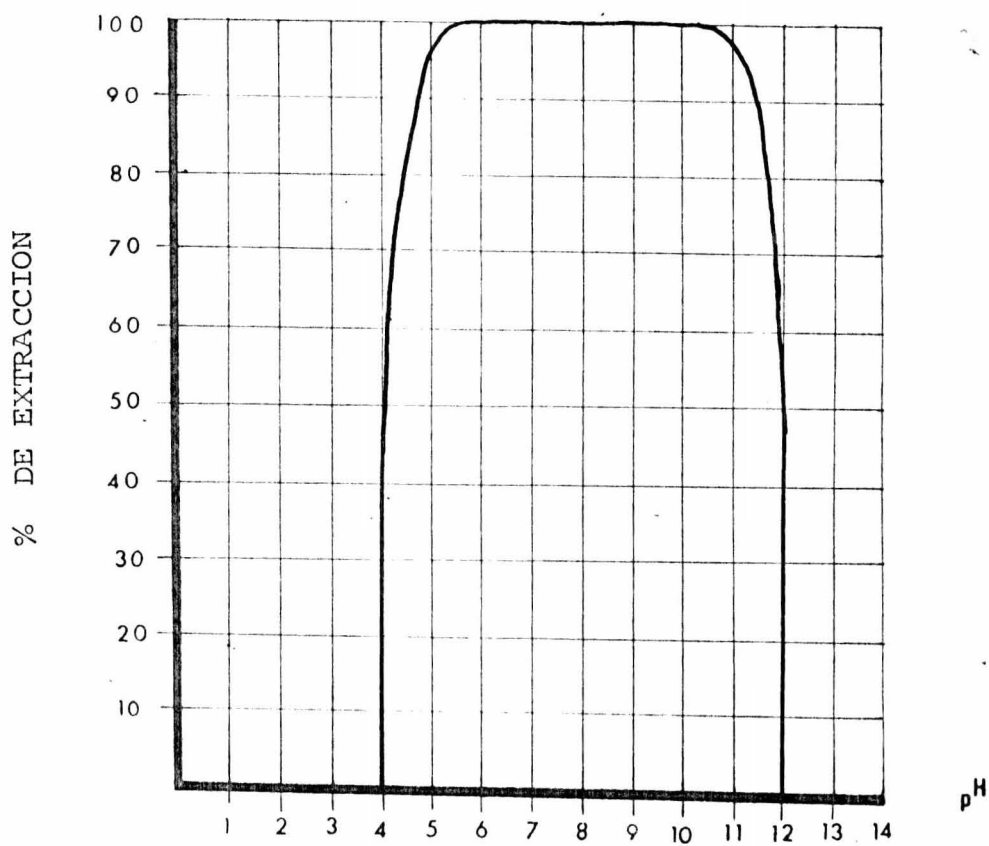
GRAFICA No. 32

NOMBRE DEL ELEMENTO: **VANADIO**

% DE EXTRACCION CONTRA p^H



GRAFICA No. 33
NOMBRE DEL ELEMENTO: ZINC
% DE EXTRACCION CONTRA p^H



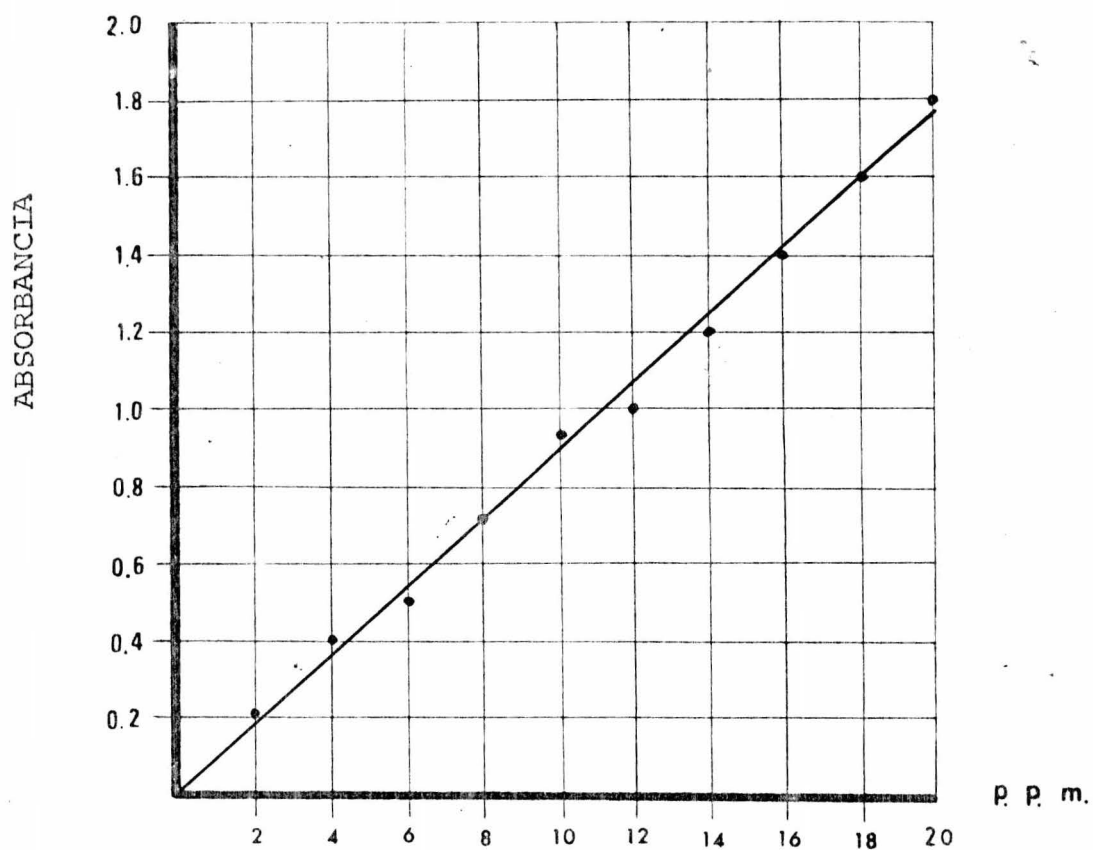
GRAFICA No. 34

NOMBRE DEL ELEMENTO: ANTIMONIO

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 320 $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



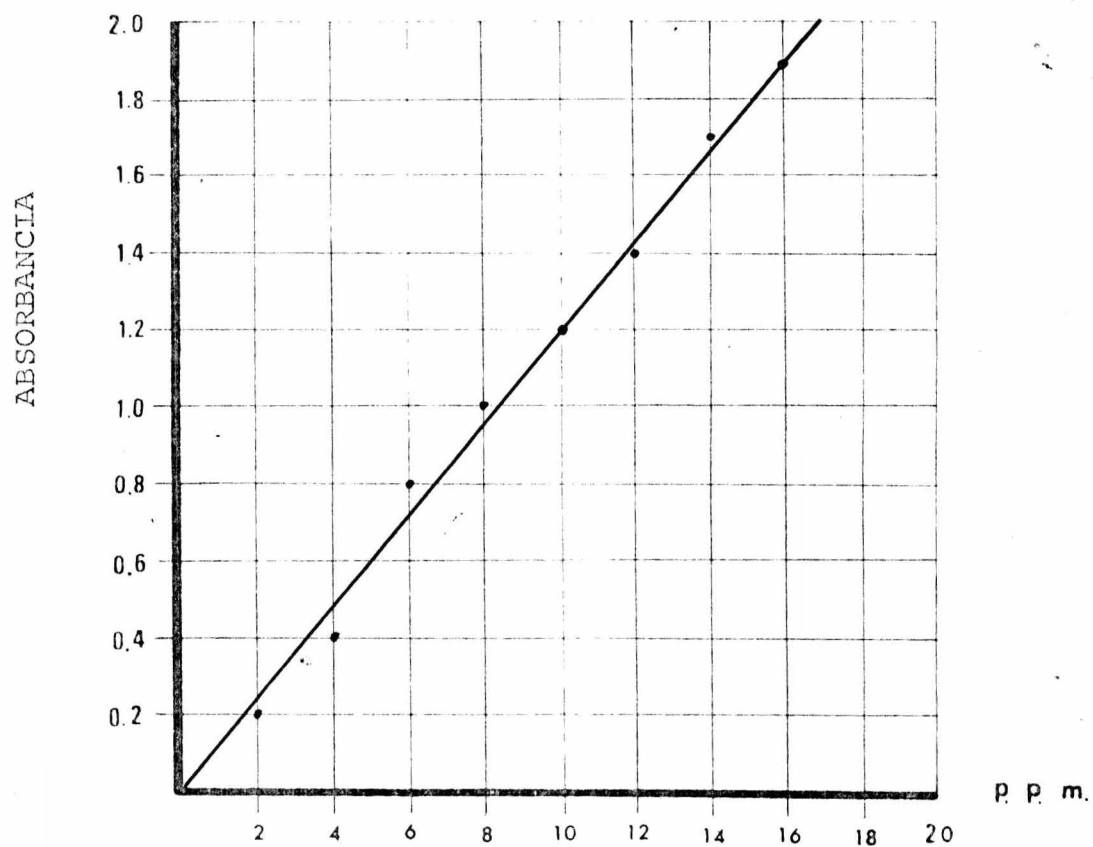
GRAFICA No. 35

NOMBRE DEL ELEMENTO: **ARSENICO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **310 m μ**

LONGITUD DE LA CELDA **1 cm.**



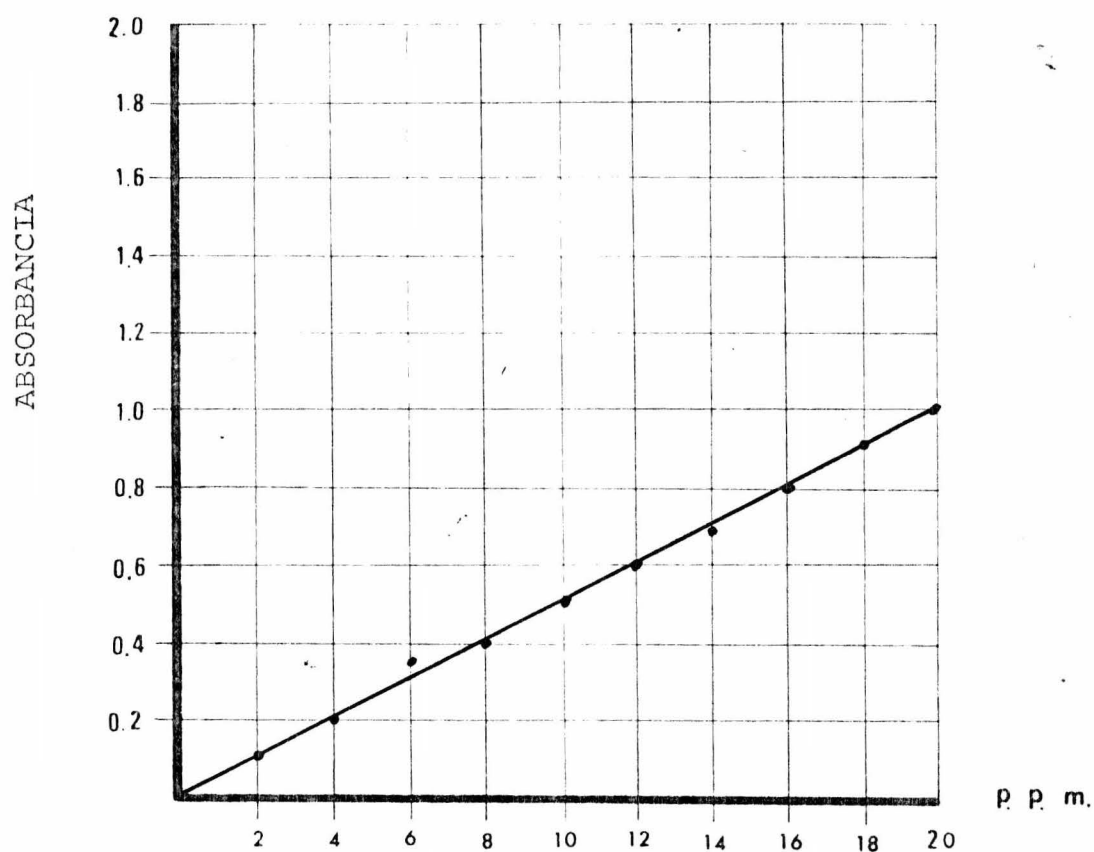
GRAFICA No. 36

NOMBRE DEL ELEMENTO: **BISMUTO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **370 m μ**

LONGITUD DE LA CELDA **1 cm.**



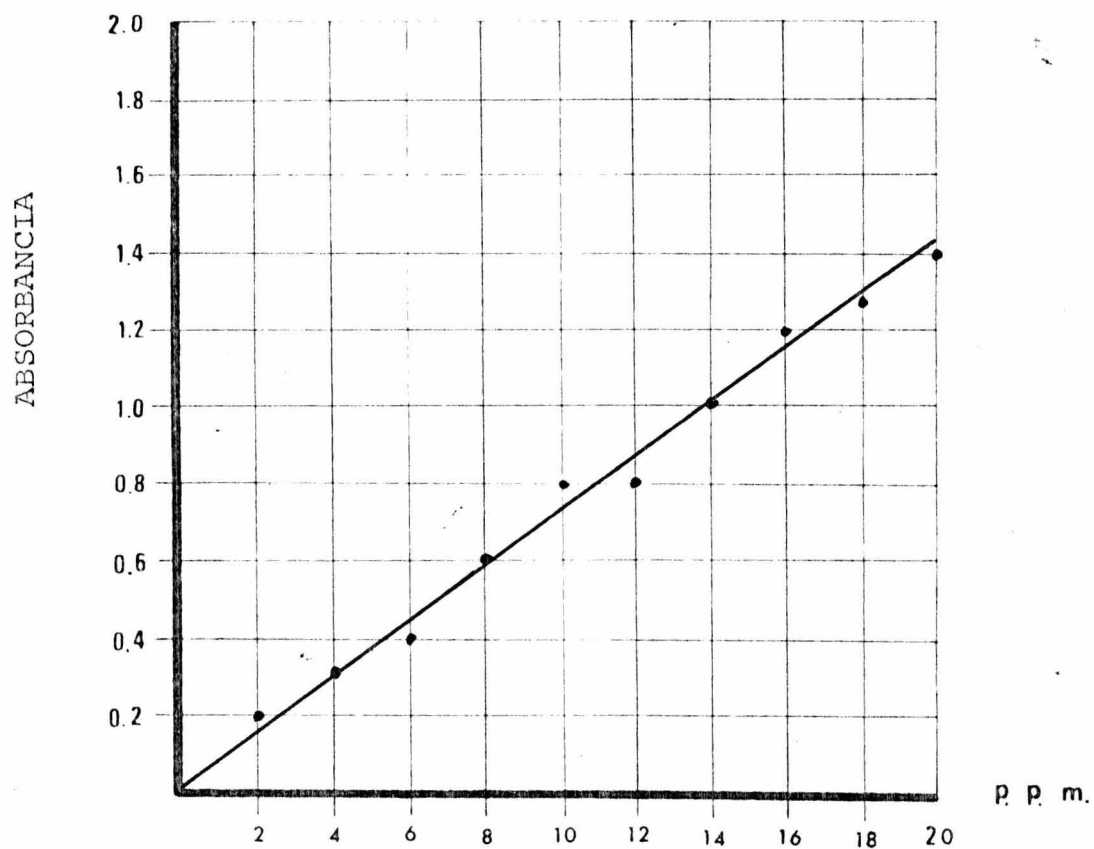
GRAFICA No. 37

NOMBRE DEL ELEMENTO: CADMIO

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 380 m μ

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



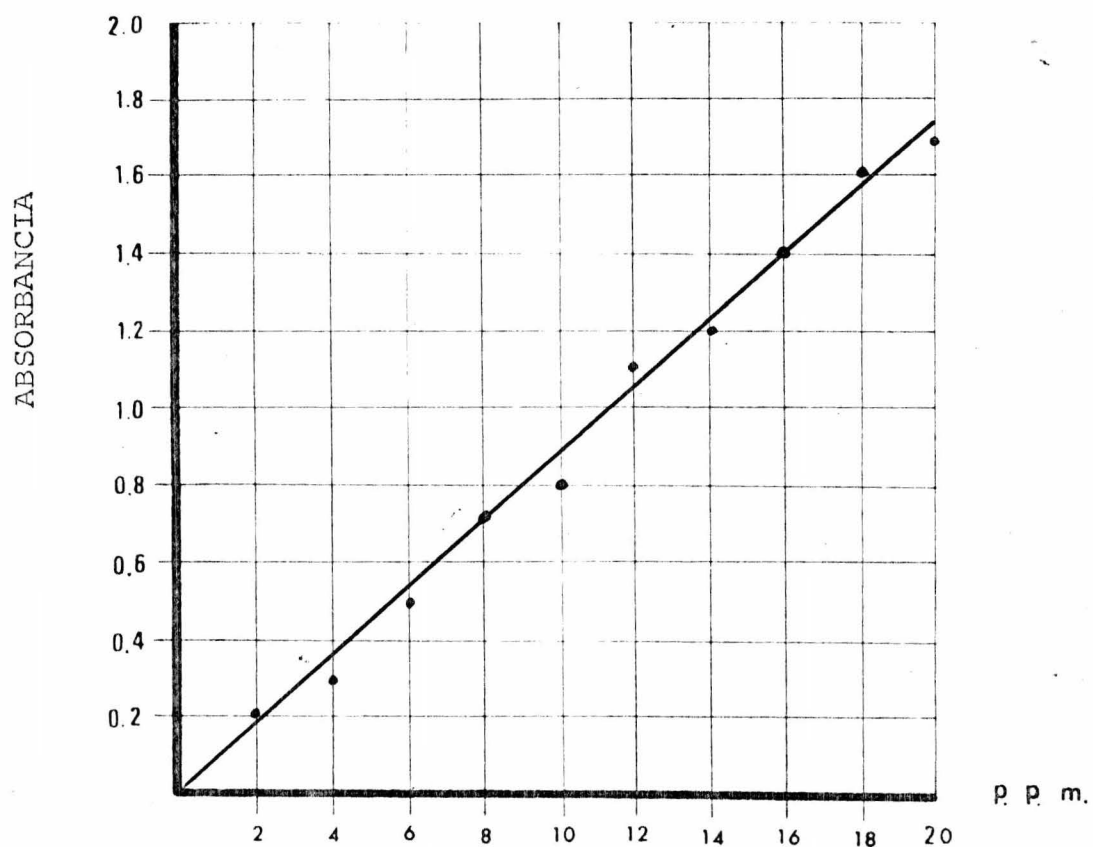
GRAFICA No. 38

NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 380 m μ

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



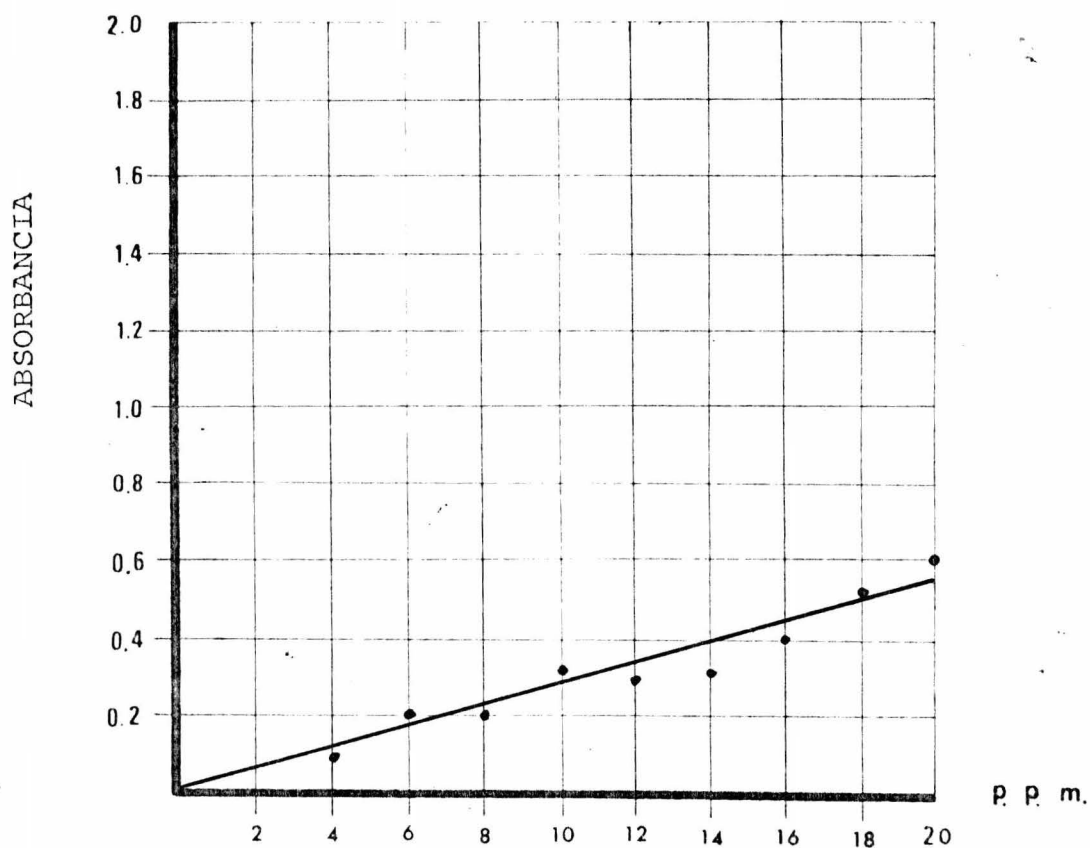
GRAFICA No. 39

NOMBRE DEL ELEMENTO: **COBRE**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **436** m μ

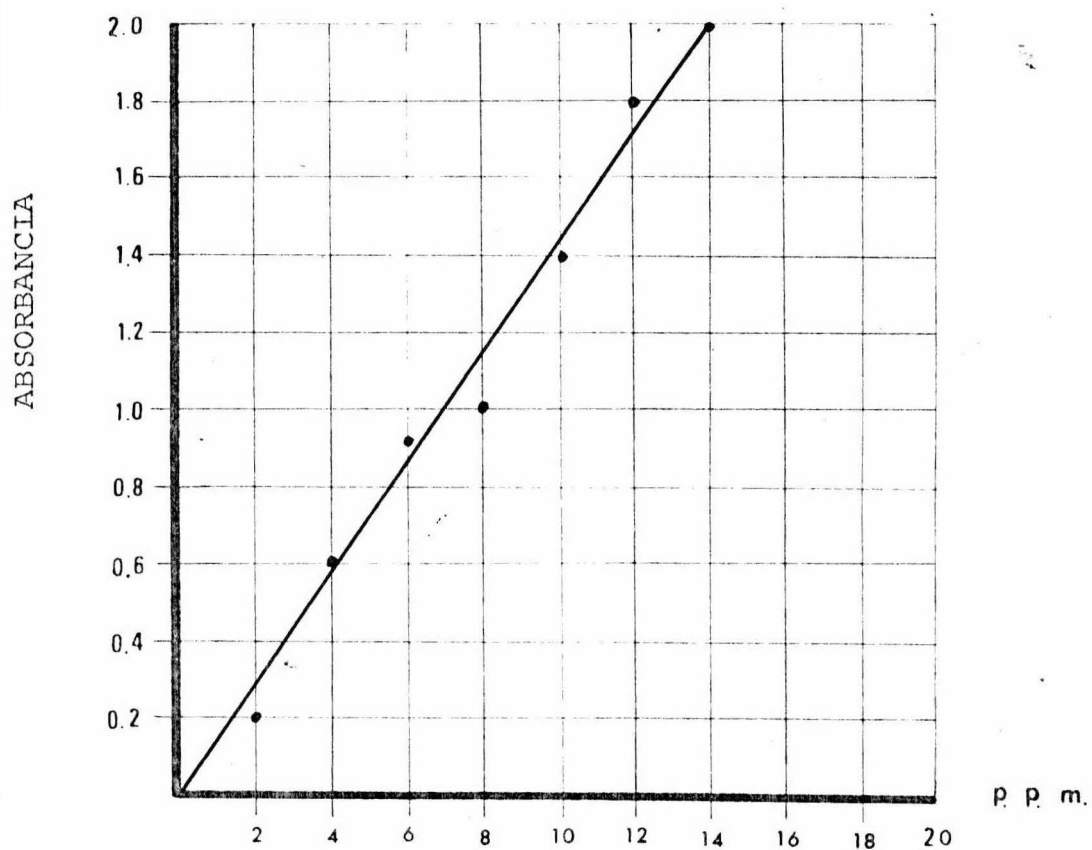
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 40

NOMBRE DEL ELEMENTO: **ESTAÑO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **500 m μ** LONGITUD DE LA CELDA **1 cm.**

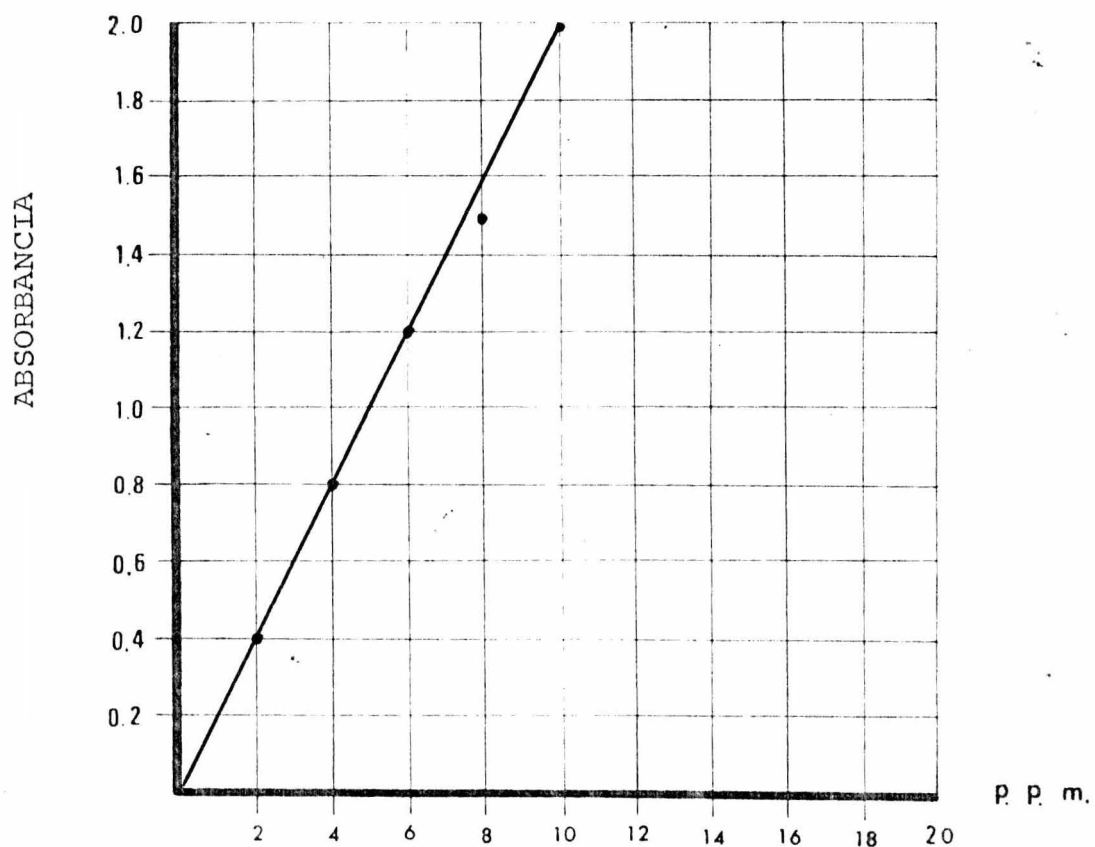
GRAFICA No. 41

NOMBRE DEL ELEMENTO: FIERRO

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 508 m μ

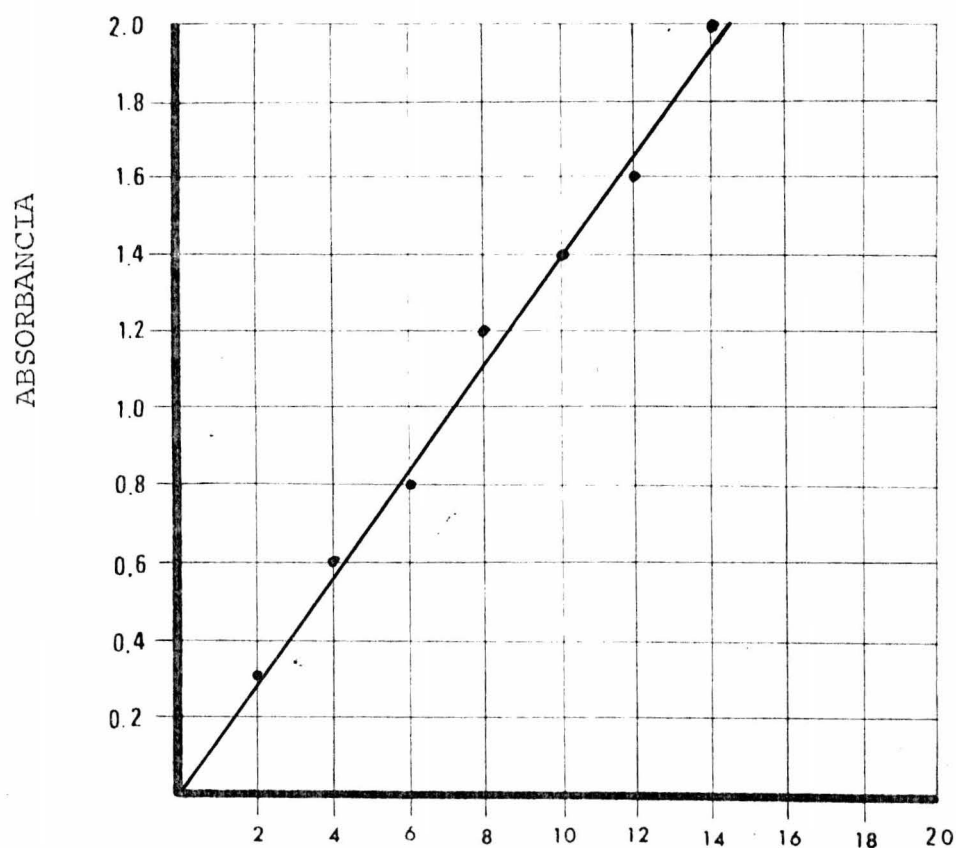
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 42

NOMBRE DEL ELEMENTO: **MANGANESO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **505 m μ** LONGITUD DE LA CELDA **1 cm.**

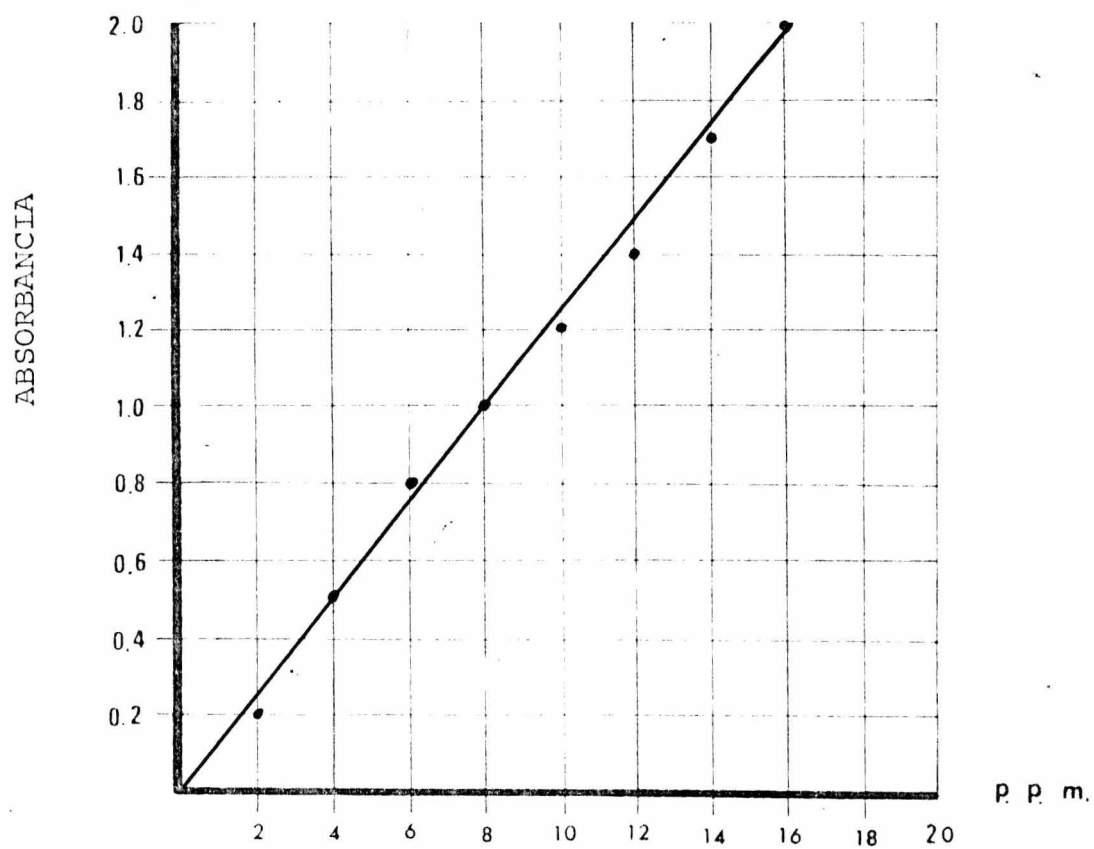
GRAFICA No. 43

NOMBRE DEL ELEMENTO: MERCURIO

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 400 $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



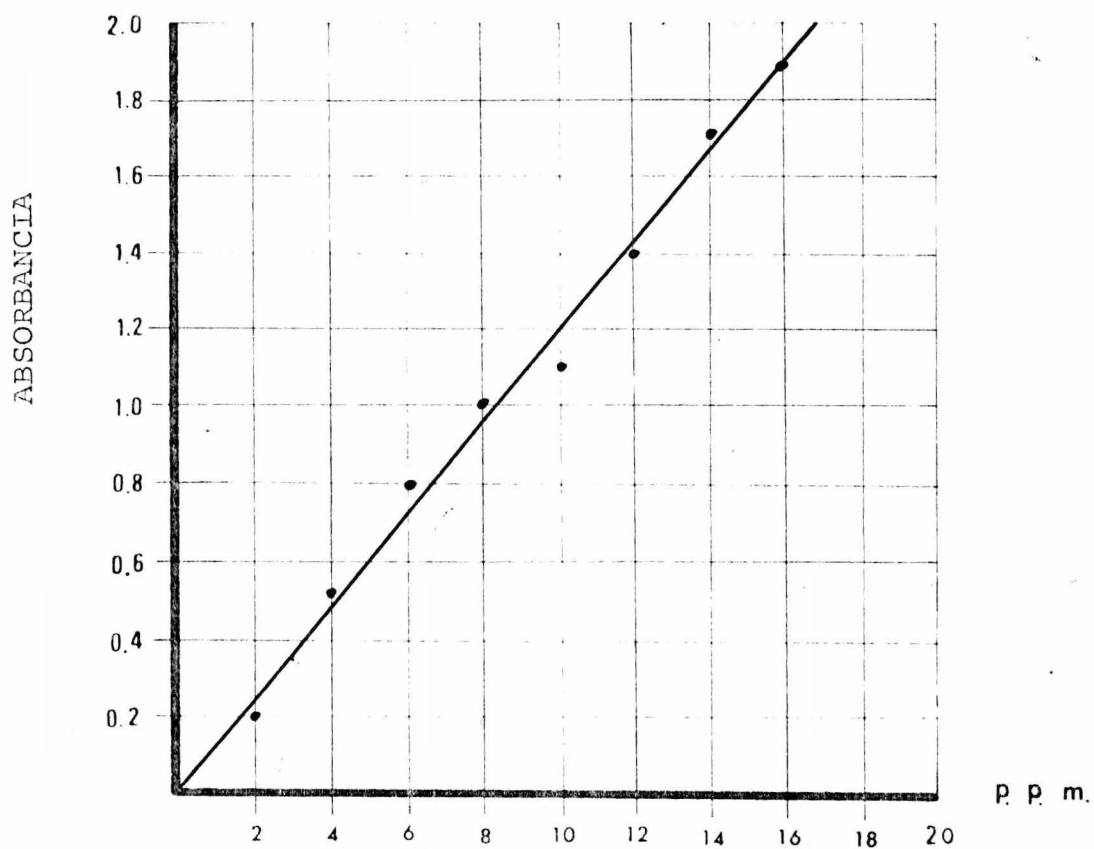
GRAFICA No. 44

NOMBRE DEL ELEMENTO: NIQUEL

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 400 $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



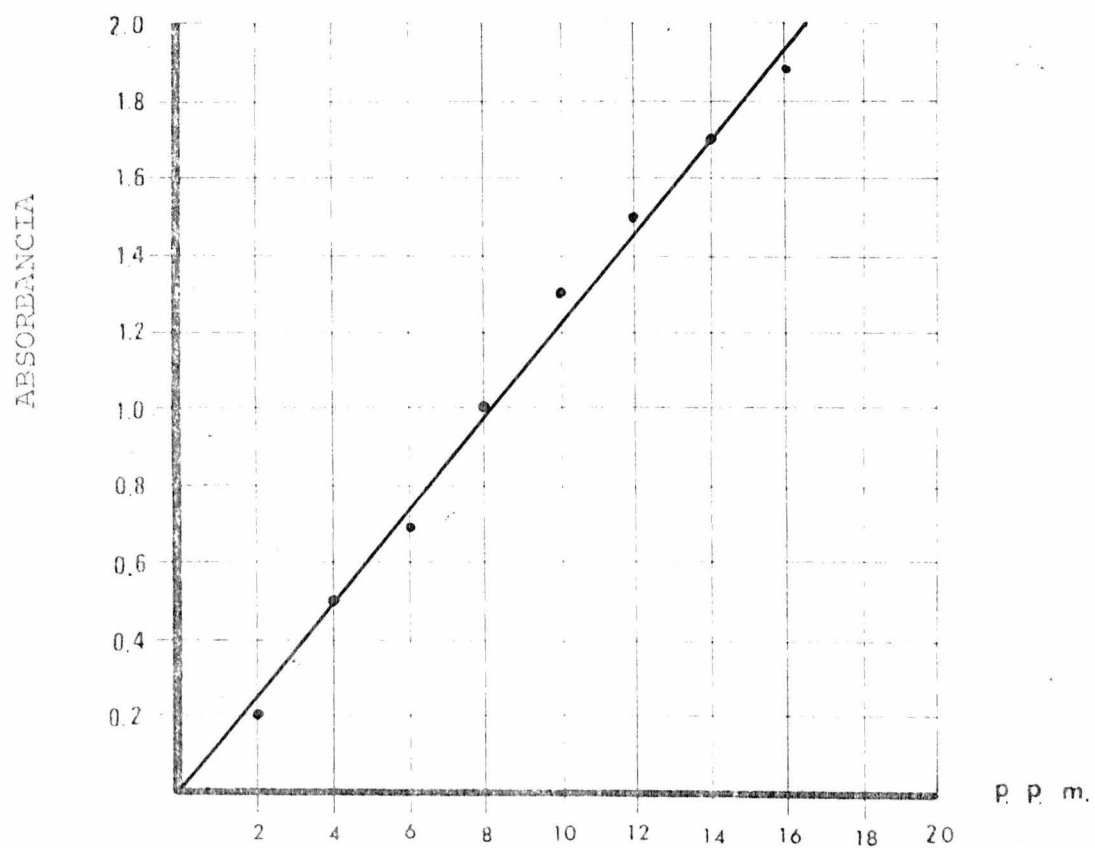
GRAFICA No. 45

NOMBRE DEL ELEMENTO: **ORO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **410** m μ

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



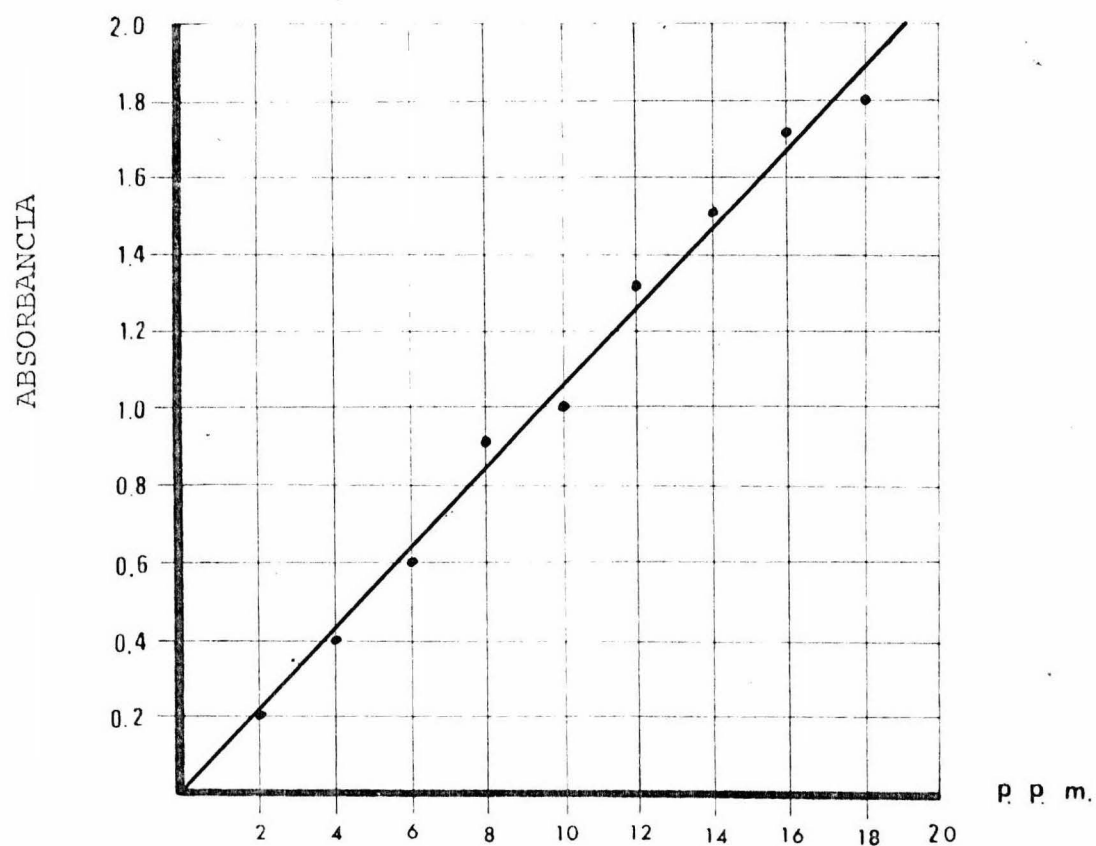
GRAFICA No. 46

NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 400 $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



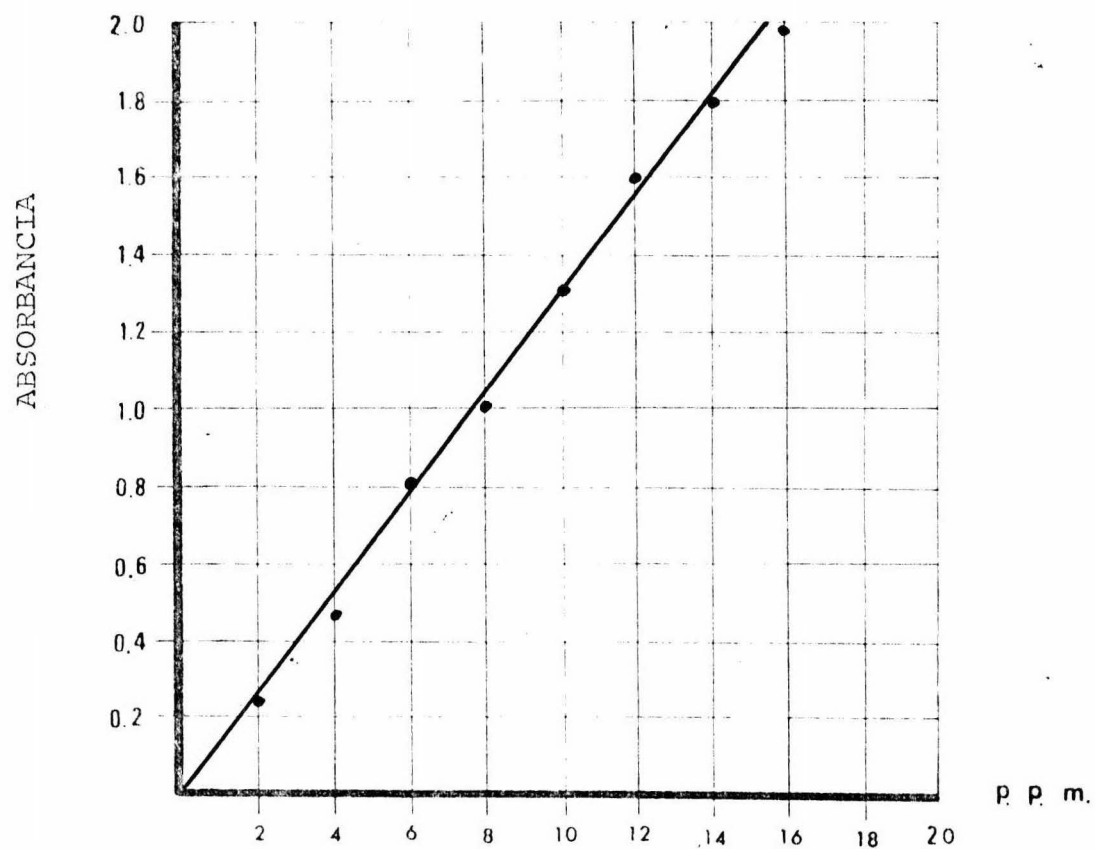
GRAFICA No. 47

NOMBRE DEL ELEMENTO: **PLOMO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **400** $m\mu$

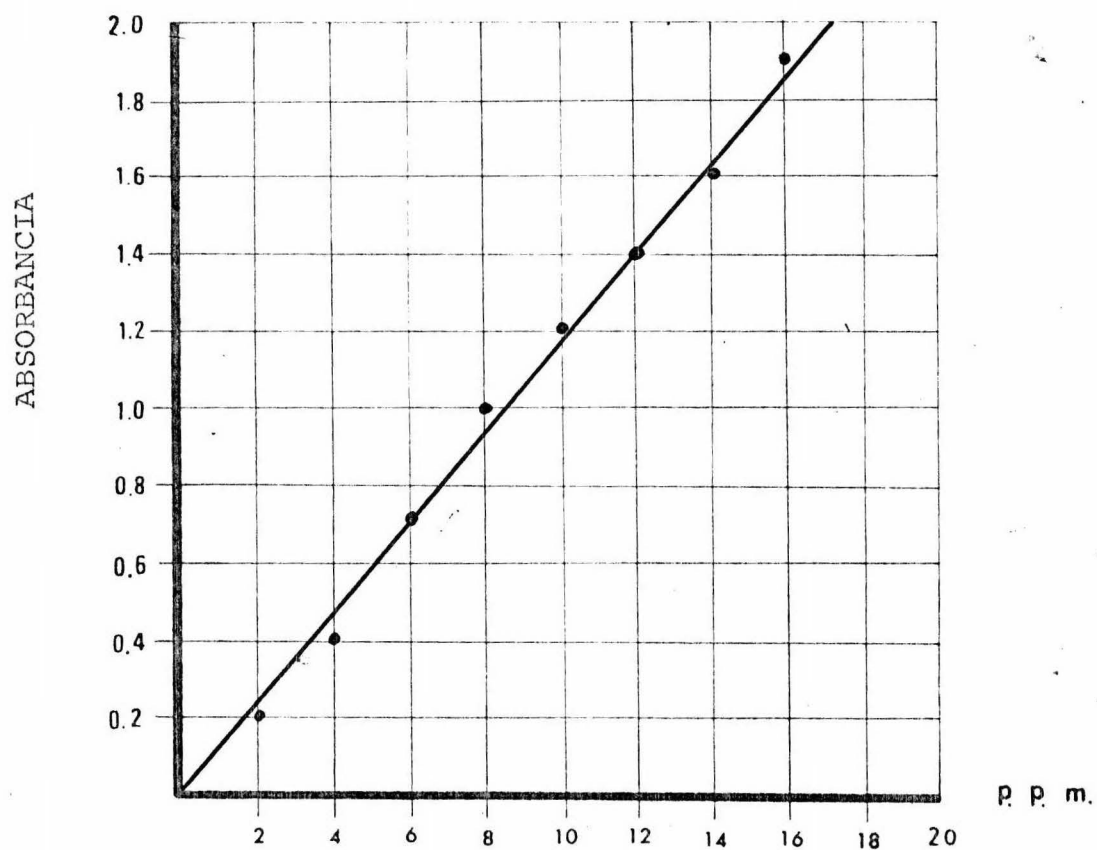
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA No. 48

NOMBRE DEL ELEMENTO: **VANADIO**

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA **400 m μ** LONGITUD DE LA CELDA **1 cm.**

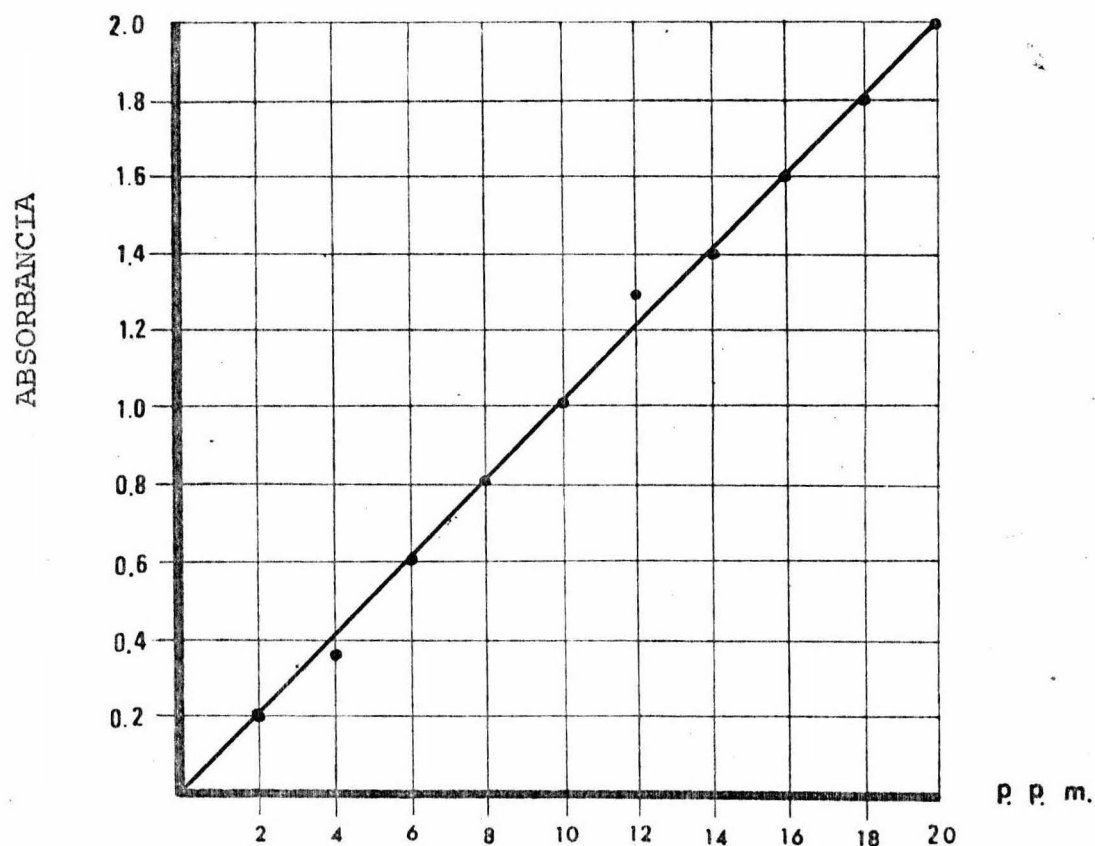
GRAFICA No. 49

NOMBRE DEL ELEMENTO: ZINC

ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION

LONGITUD DE ONDA 448 $m\mu$

LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



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

Los estudios realizados en el presente trabajo permiten sacar las siguientes conclusiones:

- 1) La extracción de sustancias inorgánicas -- por formación de quelatos es un método de bajo costo a nivel de laboratorio de análisis.
- 2) Es posible hacer una separación selectiva de trazas de elementos, con la variación - del pH, agentes enmascarantes y reactivos extractantes, usando un solo disolvente.
- 3) En un principio se pensó en la utilización de varios disolventes, el tetracloruro de carbono y el cloroformo; el cloroformo presenta el inconveniente de formar emulsiones en la fase orgánica, mientras que el tetracloruro de carbono no presenta ninguna --

emulsificación.

- 4) El NaDDTC se clasifica como un reactivo de gran uso en el análisis cualitativo y cuantitativo.
- 5) En los métodos estudiados se cumple la ley de Lambert & Beer, observándose pequeñas - fluctuaciones fuera de la línea recta, lo cual puede ser debido a error del analista o error instrumental.

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

1. Alexander O. R. Godar E. M. Linde N. J.
Industrial and Engineering Chemistry Analitical Ed.
18, 206 (1964)
2. Alekperov R. A.
Chemical Abstract
79, 152554c (1973)
3. Blank A. B. Bulgakova A. M. Sizonenko N. T.
Zhurnal Analitichskoi Khimii
16, 715 (1961)
4. Bode H. Z.
Analytical Chemistry
143, 182 (1964)
5. Bode H. Z.
Analytical Chemistry
144, 182 (1965)

6. Bruno Riva.
Chemical Abstract
60, 13870 (1964)
7. Bungakova A. M. Volkova A. M.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
15, 591 (1961)
8. Claassen A. Bastings L. Z.
Analytical Chemistry
153, 30 (1956)
9. Cheng K. L. Bray R. H. Melsted S. W.
Analytical Chemistry
25, 655 (1953)
10. Cheng K. L. Bray R. H. Melsted S. W.
Analytical Chemistry
27, 24 (1955)
11. Clem R. G. & Huffman.
Chemical Abstract
60, 4-5 (1964)

12. Cluett M. L. Yoe J. M.
Analytical Chemistry
29, 1265 (1957)
13. Das R. N.
Chemical Abstract
79, 1499885p (1973)
14. Dinstl G. Hecht F.
Mikrochimica Acta
321 (1962)
15. Ekret G. Z.
Analytical Chemistry
153, 261 (1956)
16. Forster W. A.
Analyst
78, 614 (1953)
17. Florence T. M. & Farrar. I. J.
Analytical Chemistry
40, 1200-6 (1968)

18. Gage J. C.
Analyst
80, 789 (1955)
19. Gage J. C.
Analyst
82, 453 (1957)
20. Goto H. Kakita Y.
Science Reports of the Institute Tohoku University
A8, 243 (1956)
21. Giuseppe Signorelli and Antonio Vandi
Ann Chim, Rome
51, 952-3 (1961)
22. Grisevich A. N. Kladnitskaya K. B.
Zavodskaya Laboratoria
27, 1343 (1961)
23. Hastings J. M. Clarity T. A. Broderich E. J.
Analytical Chemistry
26, 379 (1954)

24. Ikeda S. Nagai H.
Japan Analyst Bunseki Kagaku
7, 76 (1958)
25. Ishijara Y. Shibata K. Kishi H. Hori T.
Japan Analyst Bunseki Kagaku
11, 79 (1954)
26. Jean M.
Analytica Chimica Acta
11, 79 (1954)
27. Jenkins E. N.
Analyst
79, 209 (1954)
28. Jewsbury A.
Analyst
78, 363 (1953)
29. Jones G. B.
Analytica Chimica Acta
17, 254 (1957)

30. Kalinkin I. P. Semikosov G. S.
Zavodskaya Laboratoria
27, 17 (1961)
31. Kimura K. Murahami Y.
Mikrochimica Acta
36/37 (1951)
32. Kinnunen J. Wennerand B.
Chemistry Analyst
43, 65 (1954)
33. Kladnitskaya K. B. Grisevich A. N.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
27, 803 (1961)
34. Kotlyar E. E. Nazarchuk T. N.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
16, 688 (1961)
35. Krejmer S. E. Lomekhov A. S. Stogova A. V.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
17, 674 (1962)

36. Krejmer S. E. Lomekhov A. S. Stogova A. V.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
27, 818 (1963)
37. Kress K. E.
Analytical Chemistry
30, 432 (1958)
38. Lacoste R. J. Earing M. H. Wiberley S. E.
Analytical Chemistry
23, 871 (1951)
39. Lazarev A. I. Lazakeva V. I.
Zavodskaya Laboratoria
25, 783 (1959)
40. M. H. Hashimi Abdur Rashid Mohammad Umar.
Pakistan Council Sci. Ind. Res. Lahore.
16, 687-9 (1973)
41. M. Maurin
Ann Chimie, France
80, 1221 (1961)

42. Maek W. J. Kussy M. E. Rein J. E.
Analytical Chemistry
33, 235 (1961)
43. Malissa H.
Analytica Chimica Acta
27, 402 (1962)
44. Mansell R. E.
Absorption Newsletter
4, 276-7 (1965)
45. Marchenko P. V. Udovenco M. E. Nabiveme B. I.
Zavodskaya Laboratoria
27, 638 (1961)
46. Meyer S. Koch O. G.
Mikrochimica Acta
64, 744 (1958)
47. Miller F. F. Gedda K. Malissa H.
Mikrochimica Acta
40, 373 (1953)

48. Miyamoto M.
Japan Analyst Bunseki Kagaku
10, 317 (1961)
49. Mulye R. R. Khoppar S. M.
Chemical Abstract
79, 118911m (1973)
50. Naito H. Sugawara K.
Bulletin of the Chemical Society Japan
30, 799 (1957)
51. Nazarenko V. A. Biryuk E. A.
Zavodskaya Laboratoria
25, 28 (1959)
52. Nazarenko V. A. Flyatniakova G. V. Libedeva N. V.
Zavodskaya Laboratoria
23, 891 (1957)
53. Ojialda K.
Chemical Abstract
79, 35597h (1973)

54. Ojialda K.
Chemical Abstract
79, 35597j (1973)
55. P. Balantre and M. Pinkas, Lille France
Chim. Anal.
43, 433-8 (1961)
56. Podtzaynova V. H. Trudy Kom
Zhurnal Analiticheskoi Khimii
11, 146 (1960)
57. Pohl F. A. Demmel H.
Analytical Chimica Acta
10, 544 (1954)
58. Pohl E. A. Demmel H.
Analytical Chimica Acta
12, 548 (1955)
59. Pribil R. Kenik I. Kobrova M.
Chemicke Listy.
46, 603 (1952)

60. Pribil R. Kenik J. Kobrova M.
Chemicke Listy
47, 842 (1953)
61. Provaznki J. Knizek M.
Chemicke Listy
55, 79 (1961)
62. Riedel K.
Analytical Chemistry
25, 159 (1957)
63. Rao A.
Chemical Abstract
79, 121528t (1973)
64. Saito K. Ikeda S. M.
Bulletin of the Chemical Society of Japan
33, 884 (1960)
65. Sandell E. B.
Analyst
98, 714 (1969)

66. Sedivec V. Vasak.
Collection of Czechoslovak Chemical Communications
15, 260 (1950)
67. Sedivec V. Vasak
Chemicke Listy
44, 103 (1950)
68. Sedivec V. Vasak
Chemicke Listy
46, 607 (1952)
69. Specker H. Kuchtner M. H. Artkamp H. Z.
Analytical Chemistry
142, 166 (1974)
70. Steward J. A. Bartlett J. C.
Analytical Chemistry
30, 404 (1958)
71. Stolyarov K. P.
Zhurnal Analiticheskoi khimii
16, 452 (1961)

72. Strelnikova N. P. Lyscova G. G. Dolgorukova G. S.
Zavodskaya Laboratoria
28, 1391 (1962)
73. Sumio Komau and Sadao Kuwano.
Ann Chim, Rome
51, 952-3 (1961)
74. Sumio Komatzu Chikazu Kitazawa and Tyvyoshi
Chemical Abstract
61, 12627 (1964)
75. Sumiv Komatsu
Chemical Abstract
62, 2235 (1965)
76. Suzuki N.
Japan Analyst Bunseki Kagaku
8, 395 (1959)
77. Tortoolen J. F. Detmar D. A. Buijze C. Z.
Zavodskaya Laboratoria
15, 1143 (1949)

78. Toshil Matzumoto
Chemical Abstract
63, 1313 (1965)
79. Tschernikov Yu. A. Dobkina B. M.
Zavodskaya Laboratoria
15, 1143 (1949)
80. Usatenko Yu I. Tul'pa F. M.
Zavodskaya Laboratoriya
26, 783 (1960)
81. Wood D. F. Clark R. T.
Analyst
83, 509 (1958)
82. Wood D. F. Nichols H. A.
Analyst
85, 139 (1960)
83. Yanagihara T. Matano N. Kaise A.
Japan Analyst Bunseki Kagaku
11, 108 (1962)

84. Yoshida H.
Chemical Abstract
68, 18270b (1968)
85. Yu K. Tselinski F. P. Gorbenko and T. A. Krasusska
Inst. Khim. Reaktivov.
Chemical Abstract.
61, 21 (1964)
86. C. N. Reilley Y. D. T. Aswer
Experiments for Instrumental Methods.
(1961)
87. H. Irving
The Solvent Extraction of Metal Chelates.
(1964)
88. Hobart H. Willard
Merritt and Dean Instrumental Methods of Analysis
(1962)
89. I. M. Kolthoff E. B. Sandell E. J. Mean
Quantitative Chemical Analysis
(1969)

90. J. A. Duffy
General Inorganic Chemistry
(1966)
91. J. N. Harley and S. E. Wiberley
Instrumental Analysis
(1954)
92. K. N. Lohri
Potassium diocarbamate Reagent as a substitute for
hydrogen sulfide inorganic qualitative analysis.
(1958)
93. R. B. Fischer and D. G. Peters
Compendio de Análisis Químico Cuantitativo
Editorial Interamericana México
(1971)
94. R. J. Lacoste M. H. Earing and S. E. Wiberley
Colorimetric Estimation of various metal derivatives
(1951)
95. R. S. Tobias
The determination of stability constants of complex
Inorganic Species in Aqueous Solutions.
(1958)