

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION COMPARATIVA POR COLORI-
METRIA Y ABSORCION ATOMICA DE ESTAÑO,
PLOMO, COBRE Y ARSENICO COMO ELEMENTOS
CONTAMINANTES EN ALGUNOS ALIMENTOS
ENLATADOS.

TESIS PROFESIONAL
P R E S E N T A D A
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

JUAN ALFARO GARCES

México, D. F.

1978



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 1978
LIB N. 79
FECHA _____
PROC _____



En agradecimiento a mis padres
y a todas las personas que hi-
cieron posible el desarrollo de
este trabajo, con el cual se ve
coronada una meta y una etapa
en mi vida.

C O N T E N I D O

	PAGS.
CAPITULO I	
Introducción	
La Contaminación en los Alimentos Enlatados	1
CAPITULO II	
Generalidades	
La Historia del Enlatado	3
El Enlatado en la Actualidad	4
Evolución de los Recipientes para Enlatado	5
Contaminantes	7
Elementos de Traza	7
Fuente de los Elementos de Traza	8
Colorimetría	10
Absorción Atómica	11
Generalidades de cada Elemento	12
CAPITULO III	
Preparación Primaria de Alimentos para la	
Estimación de Elementos de Traza	17
Quemado Seco (Calcinado)	17
Oxidación Húmeda (Método convencional)	17
Oxidación Húmeda (Método Frío)	19
Colorimetría:	20
Arsénico	20
Cobre	28
Estaño	33
Plomo	39
Absorción Atómica:	48
Determinación de Estaño	48
Determinación Simultánea de Plomo, Arsénico y Cobre	50
CAPITULO IV	
Tablas de Datos y Láminas	53
CAPITULO V	
Conclusiones	61
CAPITULO VI	
Bibliografía	64

CAPITULO I

INTRODUCCION

LA CONTAMINACION EN LOS ALIMENTOS ENLATADOS.

En los últimos años ha aumentado notablemente la preocupación de las autoridades sanitarias de muchos países acerca de la presencia de determinados contaminantes metálicos en los alimentos.

El problema de la alimentación es grande, pues con la tecnología actual, se tiene que poner a disposición de la humanidad una dieta variada y debido a que el hambre y la recolección del alimento generalmente no están en armonía, tomando en cuenta tiempos de siembra-cosecha, en el reino vegetal, nacimiento-crecimiento y engorda en el reino animal; alimentos perecederos e impercederos; una de las formas de conservación es el enlatado.

La contaminación que se encuentra presente en los alimentos enlatados no quiere decir que se desarrolle durante el proceso, sino que se encuentra, desde la siembra con la atmósfera contaminada, la aplicación de pesticidas, aguas de riego contaminadas y uno de los ejemplos más graves en esta área se ve en Europa, en donde un río atraviesa varios países y en cada uno de estos es utilizada para industrias, agricultura y devuelta a su cauce cada vez más contaminada.

En abril de 1972, el Comité Mixto de la FAO/OMS de Expertos en Aditivos alimentarios se reunieron en Ginebra para tratar el problema de la contaminación de metales pesados en los alimentos enlatados y las incógnitas que existían de si son; acumulativos y podrían causar daños irreversibles si se ingieren en cantidad suficiente para ello, o se sospecha que son carcinógenos o tienen otros efectos adversos. La susceptibilidad del feto, recién

del momento

nacido y el niño, si existe la posibilidad de efectos genéticos, o las posibles interacciones biológicas de los metales pesados entre si y con los alimentos o derivados del ambiente.

No todas las incógnitas fueron contestadas, pero se tomó en cuenta que existe en última instancia una eliminación de éstos por el propio organismo. Sin embargo, este comité no propuso métodos específicos de análisis para los metales pesados en los alimentos enlatados.

CAPITULO II

GENERALIDADES

LA HISTORIA DEL ENLATADO

Se desarrolla a partir del año 1790, cuando Nicolas Appert descubre y lleva a cabo el método de la appertización, debido a una propuesta de Napoleón para la conservación de los alimentos. El arte de la appertización era que el alimento calentado en recipientes sellados era conservado si el recipiente no era abierto o el sello no era roto; a este proceso los científicos de la época no le pudieron dar una explicación satisfactoria.

Posteriormente en los años de 1800 a 1850 Peter Duran recibió en Inglaterra las patentes para la fabricación de recipientes de vidrio y metal para empacado de los alimentos enlatados. Estos recipientes metálicos fabricados con placas de estaño fueron llamados canastillos "canisters", de donde se cree se derivó el término lata "can". Tal como era de esperarse por la precaria industria con que se contaba en ese entonces los recipientes metálicos eran pesados, imperfectos y difíciles de sellar.

En 1823 fue inventada una lata con un agujero en la parte superior permitiendo así que el alimento fuera calentado en baños de agua hirviendo con el agujero cubierto con una tapa suelta. La tapa era soldada en su lugar después del tratamiento térmico. Este proceso fue incrementándose cada vez más y así en 1830 aparecen las primeras enlatadoras en los Estados Unidos de Nortamérica.

Durante los años de 1850 a 1900 Chevalier y Appert inventaron un autoclave que disminuía el peligro involucrado en la operación de recipientes con presión de vapor. Junto a esto y desarrollándose en forma paralela, diferentes conocimientos acerca de presión y temperatura fue posible reducir el período del

tratamiento térmico para satisfacer la cada vez mayor demanda.

EL ENLATADO EN LA ACTUALIDAD ✓

En 1906 es firmada el Acta de Alimentos y Drogas, la cual fue la columna vertebral del progreso en la legislación social para satisfacer a la tecnología de alimentos. En 1920 C.Olin Ball dio una solución matemática al problema del tiempo-temperatura para los lineamientos del proceso para los alimentos enlatados.
en

La industria enlatadora ha tenido en los años recientes un progreso cada vez mayor en el área de la eficiencia mecánica en las plantas de procesado.

El enlatado en la actualidad es un conjunto de operaciones unitarias, las cuales enumeraremos a continuación:

1. Recepción de materias primas
2. Empapado y lavado.
3. Clasificación y selección
4. Blanqueado
5. Mondado
6. Llenado
7. Vacío
8. Sellado
9. Procesado
10. Enfriado
11. Etiquetado
12. Almacén y Empaque.

En estas operaciones están incluidas las operaciones unitarias, como son: bombeo, control, decoración, desintegración, manejo de materiales, mezclado,

recubrimiento, envasado, intercambio de color, limpieza, entre otras.

EVOLUCION DE LOS RECIPIENTES PARA ENLATADO

Los empaques son clasificados en primarios y secundarios.

Los primarios son los que se ponen en contacto directo con el alimento.

Los secundarios son cajas o envolturas exteriores que contienen latas o frascos.

Las funciones generales de los empaques primarios son las siguientes:

1. Ausencia de toxinas y compatibilidad con el alimento.
2. Protección sanitaria.
3. Protección contra pérdidas o asimilación de humedad y grasa.
4. Protección contra pérdidas o asimilación de gas y olor.
5. Protección contra la luz (en caso de que el alimento lo necesite)
6. Resistencia al impacto.
7. Transparencia (en caso de que lo requiera el alimento)
8. Inviolabilidad.
9. Facilidad de abertura.
10. Medio de verter.
11. Medio de volver a cerrar (en caso de que lo requiera el alimento)
12. Facilidad de desecho.
13. Limitaciones de tamaño, forma y peso.
14. Apariencia, facilidad para ser impreso.
15. Bajo costo.
16. Características especiales (según lo requiera el alimento)

El recipiente es una parte medular para obtener éxito en la conservación del alimento por enlatado.

El primer medio para enlatar fue en recipientes de vidrio. El vidrio fue conocido por primera vez en la historia en el año de 1600 a.c. y fue hecho mezclando arena con cenizas de algas marinas, posteriormente el vidrio fue fundido y soplado para darle diferentes formas.

Posteriormente se usó la lata de acero con una cubierta de estaño, la cual se sigue usando hasta nuestros días.

El recubrimiento de estaño se lleva a cabo por medio electrolítico y su grosor puede fluctuar desde 8 a 30 millonésimos de cm, que es un protector para la corrosión, pero también a algunas de estas latas estañadas se les recubre con lacas o barnices.

La fabricación de la lata sanitaria es la siguiente:

1. Los extremos muertos son ranurados.
2. Encorvados.
3. Los extremos muertos son enganchados y formados alrededor del formador del cuerpo.
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 la forma de un borde (Ver lámina Núm. 1)

Las latas usadas comercialmente son las siguientes:

<u>NOMBRE</u>	<u>LATA</u>	<u>CAP. EN ONZ AGUA A 68°F</u>
1	211 X 400	10.94
2	307 X 409	20.55
2 1/2	401 X 401	29.79
3	404 X 414	35.08
10	603 X 700	109.43

CONTAMINANTES

El término contaminante se refiere a materias indispensables, las cuales han sido agregadas inadvertidamente antes, durante o después del proceso de alimentos. Los vegetales pueden ser contaminados por fumigantes usados en la agricultura y los elementos de traza pueden ser incorporados en la comida debido al ataque en la planta de procesado o en el recipiente. A pesar de que es difícil legislar específicamente en contra de todas las posibles formas de contaminación, los límites máximos han sido recomendados o prescritos por elementos de traza, residuos de pesticidas y aceites minerales.

ELEMENTOS DE TRAZA

Desde el punto de vista del analista de alimentos, el término elementos de traza se refiere a elementos inorgánicos (la mayoría metales), los cuales pueden estar presentes en los alimentos en cantidades usualmente bastante abajo de las 50 ppm y tienen alguna significancia tóxica o nutricional. Calvery (Fd. Res., 1943 7, 313) ampliamente clasificó los elementos de traza de acuerdo con sus efectos en la vida y los colocó en tres clases: 1) Los elementos nutritivos esenciales como: Co, Cu, Fe, I, Mn, Zn,; 2) los elementos no nutritivos y no tóxicos como: Al, B, Cr, Ni, Sn, que no son conocidos como elementos dañinos cuando se encuentran presentes en cantidades no excedentes de 100 ppm y 3) los elementos no nutritivos y tóxicos como: As, Sb, Cd, F, Pb, Hg, Se, los cuales son conocidos que producen efectos nocivos hasta cuando la dieta contiene menos de 100 ppm. Un factor que complica, a pesar de que elementos como el Cu y el Zn a pesar de ser esenciales para la vida en proceso cuando se encuentran presentes en trazas, tienen un efecto de purga cuando son ingeridos en grandes cantidades. El envenenamiento acumulativo debido a

la ingestión de alimentos conteniendo elementos tales como Pb o As durante un largo período, es probablemente raro. La asimilación de algunos elementos en el alimento tienden a tener un efecto detrimento en la calidad o el valor nutritivo de éstos, como el cobre causa que pierda el sabor la leche y sus productos y tiende a destruir la vitamina C en productos hechos de frutas. Moncrieff (Perfum Essenl. Oil. Rec., 1964, 55, 206) ha discutido el mínimo posible de concentración de varios metales (como: Cu, Cr, Fe, Sn), los cuales son detectados por el sabor en los productos alimenticios. El analista de rutina es el que está mayormente interesado en esos elementos en los cuales los límites han sido oficialmente descritos o recomendados como: As, Cu, F, Pb, Sn, Zn. El campo completo ha sido revisado por Monier-Williams (Trace Elements in Foods, - 1950, 2nd Impress. Chapman and Hall London).

FUENTE DE LOS ELEMENTOS DE TRAZA

La presencia de los más indeseables elementos de traza en los alimentos pueden ser usualmente atribuidos a una de las siguientes causas:

- (1) Repetición natural, como: en crustáceos, debido a la ingestión de aguas estancadas contaminadas por líquidos industriales, depósitos en el hígado de los animales.
- (2) Fumigadores y polvos usados como insecticidas durante el cultivo, como plomo y arsenato.
- (3) El uso de sustancias químicas impuras en la manufactura de materiales crudos, como: el uso de arsénico, contaminando el ácido sulfúrico para la manufactura de glucosa, ácido tartárico, fosfatos y colorantes para alimentos y la manufactura de ácidos fosfóricos de fluorina contaminada de roca fosfórica.
- (4) La contaminación accidental debida a confusión de materias de similar

aparición, como: arsénico blanco por harina de maíz, (por polvo de azúcar - en dulcerías) vomitivo tártaro por crema tártara (en harina de levadura).

(5) Alimentos (especialmente ácidos, y los que contienen sal o alcohol) pueden disolverse metal del equipo como: del metal estañado, papel de estaño, soldadura, fierro galvanizado y esmaltes baratos y porcelanas.

Con técnicas mejoradas de procesamiento unidas a un aumento de control de laboratorio, las dificultades derivadas de los elementos de traza en los alimentos son ahora extremadamente raras.

Los límites recomendados y legales.- El Subcomité de Contaminación Metálica fue asignado por el Standard Committee Foods en 1948 para considerar o examinar la contaminación de los alimentos por elementos de traza. Desde esa fecha varios reportes han sido publicados conteniendo los límites recomendados por el comité. Ampliamente como resultado de las recomendaciones del comité, límites estacionarios para los venenos acumulativos como As y Pb ahora se aplican a casi todos los alimentos y límites para F, son prescritos para ingredientes horneados conteniendo fosfatos. El estatuto máximo para algunos metales como el polvo de curry, gelatina y salsa de tomate fueron expuestos anteriormente en Food Standard Orders. Pero, en general los límites recomendados para cobre y zinc no han sido forzosos, estos representan una gafa útil en las disputas. Los límites recomendados estatuarios para todos los elementos son dados en la Tabla Núm.1, debido a David (Fd.Trade Rev.1966,36 (3) 53). Cuando un alimento no está especificado en la tabla, los límites generales se aplican a algunos alimentos como marcos de referencia, los cuales pueden contener grandes cantidades de estos elementos de traza, naturalmente, a pesar de eso, son exentos de los requerimientos en las regulaciones o reglamentos.

COLORIMETRIA

La colorimetría es uno de los métodos de análisis cuantitativo más sencillos que existen y se basa en la emisión de energía para el análisis de absorción. La región de la luz visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético y usualmente va de 380 a 780 $m\mu$, en donde se ven involucrados la valencia de los electrones como cambios de energía.

Se tienen dos leyes que son las puntales para el análisis de absorción y son:

Ley de Lambert: cuando un haz de luz monocromática, previamente puesto en plano paralelo, entra en un medio absorbente por ángulos rectos al plano, superficies paralelas del medio (o contenedor de una solución), la velocidad de disminución en su poder radiante con la longitud de su trayecto de luz a través del medio absorbente, es proporcional al poder radiante del haz; esto es, - la luz se disminuirá en una progresión geométrica (no aritmética), o exponencial. En otras palabras, si cierto espesor absorbe la mitad de la luz, entonces el espesor que sigue el primero y es igual a él, no absorbe totalmente la otra mitad, sino la mitad de esta mitad y por consiguiente, la reducirá a un cuarto.

Ley de Beer: el poder radiante de un haz de una radiación monocromática-paralela decrece en una forma similar a como aumenta la concentración del constituyente absorbente de la luz.

Para la colorimetría se usan varios aparatos entre los que se encuentran - los colorímetros, fotómetros y espectrofotómetros.

Colorímetros: Se usa como detector el ojo y como amplificador e indicador el cerebro.

De acuerdo al Comité E 13 de la ASTM, se tiene:

Fotómetro: es un instrumento para la medición de la potencia radiante relativa o alguna función de esta cantidad.

Espectrómetro Óptico: un instrumento con una rendija de entrada, un aparato dispersante y una o más rendijas de salida, con lo cual se hacen las mediciones o longitudes de onda seleccionadas dentro del rango espectral o por exploración dentro del rango. La cantidad detectada es una función de la potencia radiante.

Espectrofotómetro: un espectrómetro con equipo accesorio, de tal manera que proporciona la relación, o una función de la relación de la potencia radiante de dos haces como una función del espectro de la longitud de onda. Estos dos haces pueden separarse en tiempo, espacio o en ambos (ver lámina 2 y 2 bis)

ABSORCION ATOMICA

La espectroscopía de absorción atómica comprende el estudio de la absorción de energía radiante por átomos neutros en estado gaseoso. Los principios de la absorción atómica son básicamente los mismos a los ya considerados en el análisis de absorción.

El principio del método es la medición de la luz absorbida en la longitud de onda de una línea de resonancia por los átomos sin excitar de elemento, una de las ventajas es que la intensidad de la fuente de la línea monocromática en presencia de y ausencia de átomos absorbentes.

Los principios de la absorción atómica son: en un análisis de la absorción atómica el elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizando e introducido en el haz de radiación procedente de la fuente. En la espectrofotometría de absorción atómica la radiación absorbida por los átomos no excitados es la que se determina.

El término de espectroscopía de absorción atómica hace menos de 25 años no era tan conocido y sólo era familiar para un grupo de científicos. Durante los últimos años la técnica analítica ha encontrado una entusiasta aceptación por la ciencia y la industria.

La espectroscopía de absorción atómica no está completamente libre de efectos de interferencia, como era originalmente esperado, pero es mucho mejor en este respecto que cualquier otra forma de emisión de espectrografía.

La técnica de absorción atómica ha tenido gran aceptación para determinar casi cualquier metal en los aditivos de los alimentos (Ver Lam. Núm. 3).

GENERALIDADES DE CADA ELEMENTO

Arsénico.-

Los límites para el arsénico son prescritos en las Regulaciones de Arsénico en los Alimentos, 1959 (corregidos). Alimentos que no han sido especificados en la Tabla Núm. 1 deben complementarse con el límite general de 1 ppm (como As). Algunos alimentos, como pescado, algunas algas marinas comestibles (y productos conteniendo por lo menos 25% de estos) y lúpulo o lúpulos concentrados para ser usados en la elaboración de cerveza están exentos de cumplir con las Regulaciones.

Anteriormente gran parte de la contaminación de arsénico en los alimentos resultaba del uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) impuro en la fabricación de ingredientes alimenticios como azúcares (especialmente glucosa), los ácidos cítricos, tartárico, fosfórico y sus sales y levaduras. Los severos brotes de envenenamiento que ocurrieron en New England, cerca de 1900 fueron atribuidos a la cerveza, la cual en su fabricación tuvo una contaminación arsénico-glucosa, también se encontró arsénico en el humo producido al quemar coque usado para el secado de la malta. Hoy en día no sería extraño encontrar más arsénico en

alimentos derivados de plantas debido al uso de insecticidas rociados y en polvo; también en pescado, (particularmente crustáceos), los cuales viven en estuarios de agua contaminada con efluentes industriales que están sujetos a con tener una considerable cantidad de arsénico. Afortunadamente, al presentarse en combinación orgánica no es muy absorbido por los humanos, no siendo eleva do el envenenamiento. Analíticamente el arsénico orgánico combinado reaccio- na únicamente con hidrógeno nascente ($Zn + \text{ácido}$) a forma de arsina si el mate- rial fue previamente sublimado a una buena oxidación. Recíprocamente ninguna arsina puede ser producida directamente por acción de $Zn + \text{ácido}$ en los alimen tos, y se puede atribuir al arsénico inorgánico que es tóxico. Para información adicional sobre posibles fuentes de arsénico en alimentos se debe consultar el Standard del Comité de Reportes de Arsénico en Alimentos de 1956.

Cobre.-

Los límites estatutorios son descritos para cobre en gelatina (30 ppm) y en puré de tomate (20 ppm) Otros alimentos están incluidos en las recomen- daciones de la FSC, incluyendo 2 ppm para bebidas listas para beberse y el lí- mite general de 20 ppm para otros alimentos (Tabla Núm. 1) Las cantidades de cobre encontradas normalmente en varios alimentos han sido tabulados por - Hook y Brandt (F.Am.Diet.Ass., 1966, 49, 202).

El cobre, aunque vomitivo en dosis altas, es un elemento, el cual es - esencial para el crecimiento. En plantas éste es necesario para la respiración y en vertebrados las trazas de cobre son esenciales para la formación de hemo- globina en la sangre. Cuando se encuentra presente en ciertas comidas, sin em bargo, este tiende a actuar como un catalizador oxidante y en cantidades peque ñas de 2 ppm causan en la mantequilla y leche un sabor seboso que impide una

una buena calidad. Por lo tanto, la presencia de cobre favorece la destrucción de la vitamina C en frutas, vegetales, etc. El cobre es relativamente resistente a la corrosión aún por alimentos ácidos, y no es común que se obtenga durante el procesamiento de la planta (Cf.Fd.Mf,1956, 31, 521). Una posible fuente de contaminación en la planta de alimentos es el uso de fungicidas durante el cultivo.

Estaño,-

El Food Standards Committee ha recomendado un límite para comidas enlatadas de 250 ppm de estaño (Analyst, Lond., 1953, 78, 187). Este límite ha reemplazado ahora el límite amplio que era de 2 gramos por lb (285 ppm) el cual fue sugerido por el local Government Board en 1908. Las modernas técnicas de enlatados incluyen el uso de barnices selectivos, tales que todos los alimentos enlatados contengan menos de 100 ppm (Cf.Dickinson, D. y Raven, T.W., Fd.Mf., 1962, 37, 480). El estaño se disolverá rápidamente en los alimentos si hay presencia de oxígeno, de manera que llenada la lata sea herméticamente cerrada, el ataque mayor se produce durante la primera fase después del enlatado, pero tiende a bajar cuando el oxígeno residual reacciona. La lata tiene más probabilidad para ser atacada por alimentos ácidos, especialmente frutas tales como ruibarbo, ciruela pasa y tomate y también espárragos y alimentos que contienen dióxido de sulfuro o sales. Examinando la superficie interna de la lata es por lo general conveniente para revisar que esté exenta de corrosión. "Los puntos de sulfuro" son causados por alimentos que contienen cantidades apreciables de sulfuros (como carne, pescado, nabos) varían de color desde café a púrpura pero usualmente no varían mucho el rango en el estaño presente en los alimentos. El patrón conocido como "Feathering" (lenguado) no debe de

ser ignorado, sin embargo, las latas que muestran un embotamiento en la tapa - son usualmente asociadas con la presencia de estaño en el alimento y la determinación del metal es aconsejable. Sin embargo, no hay una evidencia real de que el envenenamiento del alimento sea causado por alimentos enlatados con grandes cantidades de estaño (fuera del límite recomendado) pero debe dar sabor metálico. La práctica de adición de cloruro de estaño para la estabilización de la coloración que aparece en el azúcar morena ha sido descontinuada.

Plomo.-

Los límites para el plomo están prescritos en The Lead in Food Regulations, 1961. (Reglamentación de Alimentos en el Plomo de 1961). Los alimentos, los cuales no están especificados en la Tabla Núm. 1 deben entrar dentro del límite que es de 2 ppm. El pescado y sus productos contienen en forma natural plomo en exceso (fuera del límite general son, sin embargo exentos para ajustarse con las regulaciones .

La acumulación de plomo es probablemente el contaminante más serio en los alimentos. Monier y Williams estimaron que la ingestión diaria de plomo para una persona es de aproximadamente 0.4 mg., incluyendo .22 mg que se derivaron de la comida, .10 mg del agua y .08 mg del aire inhalado. Pequeñas cantidades de plomo se encuentran en forma natural en muchos alimentos, pero la principal fuente de contaminación es el uso del metal, aleaciones y compuestos para el proceso de materiales (tuberías, envolturas, soldaduras, barnices y esmaltes) y por insecticidas.

Las bebidas alcohólicas y agua suavizada son especialmente sujetas a un incremento de plomo debido a las tuberías de donde provienen estas. Debido a la

acción tomada por las autoridades y los industriales, el plomo es encontrado -
rara vez en cantidades peligrosas (Cf. Williams, H.A., R.Soc.Hlth.F., 1958, -
78, 732).

CAPITULO III

PREPARACION PRIMARIA DE ALIMENTOS PARA LA ESTIMACION DE ELEMENTOS DE TRAZA

Aunque es posible aplicar reactivos con algunas materias de alimentos ya solubles directamente a una solución de alimento después de disolverse en agua ácida, es necesario destruir la materia orgánica antes de proceder. Los métodos de combustión, ambos, húmedos y secos, han sido recomendados por el Analytical Methods Committee (Analyst, Lond., 1960, 85, 643)

Calcinado:

La calcinación a 420 - 600°C (de acuerdo con cada elemento particular) es un método conveniente para la destrucción de materia orgánica.

Hay que tomar precauciones para evitar los malos resultados, los cuales pueden ser causados por: (a) volatilización del elemento; (b) combinación o absorción del elemento con contenido de ceniza o del recipiente y (c) extracción incompleta de la ceniza. Estas dificultades pueden ser usualmente evitadas usando una mufla cuidadosamente controlada, agregando ceniza (óxido o nitrato de magnesio, carbonato de sodio o ácido sulfúrico) al alimento antes del calcinado y usando un ácido conveniente para la extracción. En general la calcinación debe ser evitada para la determinación de mercurio y arsénico. Para el calcinado, son preferibles los recipientes de sílice o platino.

Oxidación Húmeda (Método convencional)

Muchas personas prefieren destruir la materia orgánica por el método de oxidación húmeda porque en general es más recomendable y seguro. La necesidad de una constante vigilancia y la posibilidad de altos (y algunas veces inciertos) blancos, hacen que el método sea menos propio para un trabajo de rutina.

na. El procedimiento indicado a continuación es conveniente para mejores de - terminaciones.

Dentro de un macromatriz Kjeldahl de digestión, ponga una cantidad con - siderable de la muestra (generalmente 5 o 10 g), 20 ml de ácido nítrico conc. y arriba de 20 ml de agua (dependiendo del contenido de agua de la muestra). Hervir hasta que el volumen es reducido cerca de 20 ml, enfriar y agregar 10 ml de ácido sulfúrico. Hervir otra vez y añadir más cantidades pequeñas de ácido nítrico, inmediatamente el líquido se empieza a poner negro. Cuando la adición de ácido nítrico ya no es necesaria (i.e. cuando el líquido ya no se pone ne - gro) continúe calentando hasta que aparezcan unos humos blancos, enfriar y - agregar 10 ml de solución de oxalato de amonio saturado y otra vez hervir has - ta que se produzcan copiosas cantidades de humos blancos. El tratamiento de - oxalato ayuda a quitar coloraciones amarillas debidas a los compuestos nitro, - grasas, etc, hasta que la solución final es completamente incolora. Un blanco debe de ser preparado al mismo tiempo. Para una oxidación húmeda, el AMC - Report discute el uso de varias otras combinaciones de agentes de oxidación, - tales como ácido perclórico, peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio.

El procedimiento puede ser acortado para algunos materiales usando el - 50% de peróxido de hidrógeno en la presencia de ácido sulfúrico (Tanbinger, R.P. y Wilson, J.R., Analyst Lond., 1965, 90, 429).

Oxidación Húmeda (Middleton y Stuckey's Método Frío)

Middleton y Stuckey (Analyst, Lond., 1954, 79, 138) han descrito una - modificación de oxidación húmeda, procedimiento que es especialmente propio para materias animales y grasas. La principal ventaja sobre el método conven -

cional, es que oxidando la materia a 350°C , el uso de ácido nítrico es menor, - hay una pequeñísima pérdida de elemento debido a volatilización y el proceso no requiere de una constante vigilancia. Dentro de un vaso de precipitado de - un litro ponga 5-10 g de la muestra, arriba de 20 ml de agua (dependiendo del contenido de agua de la muestra) y 5-10 ml de ácido nítrico concentrado, 5% - de ácido sulfurico. Evapórese la mezcla en una parrilla eléctrica (o en una lá - mina de fierro calentada en un quemador de gas) manteniéndola a $310-360^{\circ}\text{C}$. - La temperatura puede ser checada poniendo sustancias de un punto selecciona - do de fusión en un plato, como nitrato de sodio 307°C , nitrato de potasio 334°C , deje el vaso de precipitado en la parrilla hasta que no haya ningún cambio visi - ble. Ya que el vaso esté frío, humedezca el residuo con ácido nítrico concentra - do, cúbralo con un vidrio de reloj y evapore la mezcla otra vez en la parrilla. Continúe calentándolo por 15 minutos después que el residuo se ha secado. Re - pita este tratamiento de ácido nítrico hasta que el residuo esté blancusco con unos parches oscuros. Entonces continúe el tratamiento usando ácido nítrico fumante hasta que se produzca un residuo blanco. Usualmente el residuo puede hacerse solución calentandolo con ácido sulfúrico diluido. Algunos autores su - gieren alternativas como: (a) la omisión de ácido sulfúrico en el primer trata - miento de ácido nítrico; (b) el primer uso de humos de ácido nítrico si el ácido debilitado muestra ser inefectivo, y (c) la asimilación con hidróxido de sodio antes de hacerlo ácido, a manera de traer el residuo final dentro de la solución.

see p. 20

ARSENICO

Colorimetría:

Destrucción de la Materia Orgánica:

La destrucción de la materia orgánica para la preparación de la determinación de arsénico es mejor llevarla a cabo por medio de una buena oxidación, usando ácidos nítrico y sulfúrico. A fin de evitar una pérdida del elemento por volatilización durante la digestión, el material debe ser calentado con ácido nítrico sólo y disolver la mayor cantidad posible antes de la adición del ácido sulfúrico, por igual razón es especialmente importante adicionar un pequeño exceso de ácido nítrico antes de que la carbonización empiece. Es aconsejable un tratamiento adicional con oxalato de amonio, para eliminar cualquier compuesto de nitrógeno y también es prudente retardar la presencia de reducciones subsiguientes. Alternativamente, la digestión de Williams del tipo Kjeldahl es apropiada siempre y cuando en ésta, la cantidad de cloro sea baja. También el secado de cenizas en un desecador ha sido propuesto. Allcroft y Grim señalan que de cualquier manera es necesario el uso de un desecador (nitrato de magnesio). Es conveniente para un trabajo de rutina transferir directamente al matraz Gutzeit ciertos reactivos que se disuelven en agua o ácido y alimentos líquidos (como cerveza, vinagre).

Determinación de Arsénico:

En la prueba de Reinsch los materiales son calentados con ácido clorhídrico y un filamento de cobre representa un método rápido para la detección de trazas pesadas de arsénico. La sensibilidad de esta prueba fue incrementada por Griffiths (Analyst, Lond., 1941, 66, 491) quien comparó la coloración producida con cantidades conocidas de arsénico con piezas similares de filamen -

tos de cobre. El antimonio, mercurio, bismuto y selenio también dan una reacción positiva.

En el método Marsh-Berzelius la presencia de cualquier reactivo de arsénico con hidrógeno nascente se forma arsina, la cual se descompone por calor. El mechero es colocado cerca del depósito de arsénico y aparecerá una coloración en una pequeña franja del tubo y su intensidad se compara con una coloración estándar similarmente producida.

Para el método Gutzeit, la arsina toma una coloración de amarillo a café en un papel de cloruro mercúrico (o bromuro).

El método colorimétrico de azul de molibdeno, basado en la sensibilidad de reacción atribuida generalmente a Deniges, puede emplearse también para estimación de arsénico en alimentos.

El Committee of Analytic Methods Report (Analyst, Lond., 1960, 85, 629) describe métodos detallados para la determinación de arsénico usando los procedimientos de Gutzeit y azul de molibdeno. La interferencia de antimonio y otros elementos es prevenida por la destilación de arsénico como cloruro volátil. El método de Gutzeit es también oficialmente (prescrito) en el BP 1968 (p 1242).

Determinación de Arsénico empleando la Técnica Gutzeit

Aparatos

Los aparatos BP consisten de un matraz de boca ancha (capacidad 120 ml) unido (tapado) con un tapón de hule por el cual atraviesa un tubo de vidrio de 200 mm de longitud y un diámetro externo de 8 mm y 6-5 mm de diámetro interno. La terminal inferior es estirada a 1 mm de diámetro y un agujero de aproximada-

mente de 2 mm de diámetro es ensanchado cerca del lado angosto del tubo. El tubo de vidrio es empacado con una pompa de algodón previamente humedecida en una solución de acetato de plomo al 10% y secada de tal forma que el algodón no llegue a menos de 25 mm del final del tubo (terminal superior). La terminal superior del tubo se introduce en la terminal angosta de un tapón de hule de 25 x 25 mm con una perforación de 6-5 mm de diámetro y la parte grande (tapón) es nivelada con la terminal del tubo. Una pieza de papel de cloruro se coloca sobre el tapón y otro tapón similar se coloca sobre éste, asegurándose con pinzas para que los 2 tapones embonen para formar un tubo continuo. Los papeles se preparan empapando papel filtro (al menos de 25 mm de ancho y un grado entre los 65 y 120 g/m²) en solución saturada de cloruro mercurico y secado a 60°C en la obscuridad; después de quitar la solución supérflua, los papeles deben ser almacenados en la obscuridad.

Reactivos Especiales:

Solución Patrón de Arsénico.- (concentrada) 0.132 g de trióxido de arsénico, 50 ml de ácido clorhídrico y aforar a 100 ml con agua.

Solución diluida de Arsénico.- Diluir lo que se requiera para 1 ml de solución patrón de arsénico y aforar con agua a 100 ml (\equiv 0.01 mg As/ml).

Todos los otros reactivos deben estar libres de arsénico. i.e. si hay disponibilidad de grado AsT.

Solución de cloruro estanoso.- Disolver 33 g de cloruro estanoso en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y aforar a 100 ml con agua. Agregar 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar hasta obtener 100 ml y filtrar.

Acido clorhídrico estanoso.- Mezclar 1 ml de la solución de cloruro estanoso con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Solución de Bromo.- Disolver 30 g de bromo y 30 g de bromuro de potasio y aforar con agua a 100 ml.

Acido clorhídrico bromado.- Mezclar 1 ml de solución de bromo con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Procedimiento General:

Agregar 50 ml de la solución preparada de la muestra al matraz de Gutzeit simultáneamente con 10 ml de ácido clorhídrico estanado (o 15 ml de ácido clorhídrico bromado quitando enseguida el exceso de bromo con una pocas gotas de cloruro estanoso). Agregar 1 g de ioduro de potasio (AsT) y 10 g de zinc (AsT) e inmediatamente tapar el tubo preparado y dejar que se desarrolle la reacción durante 40 min (preferentemente a 37°C) y comparar el estaño producido con el obtenido usando cantidades de solución de arsénico diluido, el rango de la solución de arsénico va de 0.1 a 1.0 ml (0.001 - 0.01 mg As).

Algunos materiales particularmente químicos pueden ser tratados directamente en el matraz de Gutzeit, previamente agregando una cantidad aceptable de material, agregar 50 ml de agua y 10 ml de ácido clorhídrico y calentar hasta disolver, antes del procedimiento mencionado.

Es esencial quitar u oxidar todos los compuestos, tanto sulfurados, como sulfurosos y sulfitos que enmascaran la prueba produciendo una coloración amarilla al papel de cloruro mercuríco.

Como la mayoría de los alimentos contienen materia orgánica, es usualmente necesario llevar a cabo una oxidación húmeda antes de aplicar el procesa

miento de Gutzeit. Se debe tener en mente que si el método se aplica directamente de la solución a una alcuota de oxidación húmeda, el antimonio está sujeto a interferir, ya que forma una coloración en el papel de cloruro mercuríco. Por esta razón el Analytical Methods Committee (Analyst Lond., 1960, 85, 642) lleva a cabo la separación de arsénico por medio de destilación como cloruro (el cloruro de arsénico es más volátil que los otros elementos en forma de cloruro).

Determinación de Arsénico empleando el Procedimiento Gutzeit después de la separación de éste por medio de destilación

Reactivos Especiales:

Reactivo de Cloruro hidrazina-bromuro.-Mezclar 10 g de cloruro de sodio, 10 g de sulfato de hidrazina y 0.4 g de bromuro de potasio.

Método:

La oxidación húmeda a una cantidad aconsejable (5 g) del material en el matraz Kjeldahl de 300 ml calentado primero con 10 ml de ácido nítrico conc, produce una reacción inicial vigorosa, al cesar se enfria y se le añaden 10 ml de ácido sulfúrico conc y se continúa el calentamiento con adiciones de ácido nítrico a intervalos e inmediatamente el líquido empieza a obscurecerse. Calentar hasta que aparezca un humo blanco y el líquido se decolore, si persistiera una coloración amarilla pálida, calentar y adicionar unas cuantas gotas de solución de peróxido de hidrógeno (al 3% del peso). Enfriar y agregar 15 ml de una solución saturada de oxalato de amonio y calentar hasta que aparezcan humos blancos. Enfriar y añadir 7 ml de agua, 5 g de la mezcla de cloruro hidrazina-bromuro (evitando la contaminación en el cuello del matraz) y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente colocar el condensador y gotear

una mezcla fría (externa) de 2 ml de ácido nítrico conc, con 10 ml de agua, -
sumergir la parte final del condensador dentro del líquido. Continuar destilando
hasta que el líquido en el matraz se reduzca aproximadamente a la mitad o has -
ta que pasen 5 minutos que el condensador se llenó de vapor. Evaporar el desti -
lado a sequedad en un vaso de 100 ml (baño María) y ya evaporado agregar -
5 ml de agua para quitar el ácido nítrico, disolver el residuo en 3 ml de ácido
sulfúrico concentrado y diluir con 50 ml de agua. Añadir 0.1 g de sulfito de so -
dio y calentar hasta que la solución llegue a 25 ml para quitar el dióxido sulfuro
so. Añadir 8 ml de ácido clorhídrico estonado y agregar 60 ml de agua, colocar
esto en el aparato Gutzeit, añadir 10 g de zinc granulado y 2 ml de alcohol amf -
lico, colocar en la parte superior del tubo Gutzeit el papel del cloruro mercuríco
dejando que la reacción transcurra durante 40 minutos a 40°C. Comparar la colo -
ración obtenida con las coloraciones estándares por soluciones de concentración
conocida de arsénico (0.001 - 0.01 mg como As) las cuales han sido sometí -
das al mismo proceso que la muestra.

Determinación de Arsénico por medio de la Reacción de Azul de Molibdeno:

Eastoe y Eastoe (F.Sci.Fd.Agric., 1953, 4, 312) reemplazaron el proce -
dimiento Gutzeit por una modificación del método de Azul de Molibdeno de -
Rodden, el cual mide espectrofotométricamente la coloración producida. El As
es separado por destilación en forma de su tricloruro en ácido nítrico. La solu -
ción ácida es evaporada a sequedad y el residuo se disuelve en una solución -
ácida de molibdato de amonio que contiene sulfato de hidrazina. El color azul
es formado por el calentamiento a 100°C durante 10 minutos, cuidando que el
blanco sea lo más diluido posible y si es necesario tratar el recipiente con la -
solución para quitar As (calentando ácido clorhídrico que contenga cloruro de

sodio (NaCl) y sulfato de hidrazina).

Reactivos Especiales:

Solución de Arsénico Estándard (ver el Método Gutzeit)

Reactivo de Cloruro-hidrazina-bromuro. -- (ver el Método Gutzeit)

Solución de Molibdeno de Amonio (el 1% en solución de ácido sulfúrico - 5N).- Añadir 140 ml de ácido sulfúrico concentrado en 600 ml de agua y disol - ver 10 g de molibdato de amonio ($(NH_4)_4 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) en una solución fría de ácido y aforar a 1 litro.

Reactivo de Molibdato-Hidrazina.-Diluir 10 ml de la solución de molibda - to de amonio con 90 ml de agua y añadir 1 ml de una solución de sulfato de hi - drazina al 0.15% y aforar a 100 ml. Esta solución debe prepararse en el momen - to de usarse.

Solución para remover el arsénico de los recipientes de vidrio.- Preparar sulfato de hidrazina al 0.1% en ácido clorhídrico y saturar con cloruro de sodio.

Método:

Es aconsejable una oxidación húmeda en una cantidad de 5 g de la mues - tra en un matraz Kjeldahl previamente tratado con la solución removedora de ar - sénico, comenzando con 19 ml de ácido nítrico y agregar 10 ml de ácido sulfúri - co. Enfriar, transferir al aparato de destilación usado para el Método Gutzeit, usando 7 ml de agua. Enfriar, agregar 5 g de la mezcla cloruro-hidrazina-bromu - ro y 10 ml de ácido clorhídrico. Inmediatamente se introduce el refrigerante - conteniendo 10 ml de ácido nítrico diluido (1:5), la parte final del condensa - dor irá sumergida en el ácido. Colectar 7 ml del destilado, transferir a un vaso de precipitado de 50 ml (tratado con la solución removedora de arsénico), agre - gar 8 ml de ácido nítrico concentrado y evaporar a sequedad en un vidrio de -

reloj. Quitar el ácido nítrico por calentamiento a 130°C durante 30 minutos. Disolver el residuo en el reactivo de molibdato de hidrazina, transferir a un tubo graduado, de 25 ml lleándolo hasta la marca con el reactivo. Mezclar y calentar el tubo en agua hirviendo durante 10 minutos. Enfriar y medir la densidad óptica de la solución azul en una celda de 4 cm (con un filtro rojo Núm.608 \equiv $660\text{ m}\mu$) o con un espectrofotómetro (a $835\text{ m}\mu$). Un blanco debe ser preparado al mismo tiempo.

Preparar la curva estándar usando volúmenes medidos de la solución estándar de arsénico (0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 ml de la solución de arsénico conteniendo 5 ppm como As). Evaporar cada cantidad en ácido nítrico, completar 25 ml con el reactivo, calentar en baño María durante 10 minutos, etc, como para cada muestra. Si la determinación es hecha visualmente en los vasos Nessler, las soluciones de azul estándar (equivalente a $0-20\text{ }\mu\text{g}$) deben ser preparadas en el momento, el día de la prueba (cf. SAC, Analyst, Lond., 1960, 85, 635 y BS 757:1959, p.36).

Además del procedimiento de azul de molibdeno, Hoffman y Gordon (F. Ass.off, agric.Chem., 1963, 46, 245) han recomendado el uso de dietil-ditiocarbamato de plata como reactivo colorimétrico para la determinación de arsénico. La arsina es producida como en el procedimiento de Gutzeit y el gas es colectado en un bulbo que contiene reactivo disuelto en piridina. La densidad óptica del complejo rojo formado es medido a $520 - 540\text{ m}\mu$. El método es ahora descrito en el British Standard (BS 4404:1968) y en el AOAC (1965, 10th Edn, 358).

COBRE

Colorimetría

Dstrucción de la Materia Orgánica:

Si el material es oxidado en húmedo antes de la determinación de cobre, es aconsejable eliminar los cloruros mediante un calentamiento preliminar, añadiendo primero ácido sulfúrico y después ácido nítrico. High (Analyst, Lond., 1947, 72,60) ha demostrado que para el secado de cenizas es aconsejable usar ácido nítrico, así como ácido clorhídrico para la extracción de ceniza. Si en el experimento se dificulta la destrucción de materia orgánica, se hace primero la extracción ácida y se filtra. Entonces el papel filtro se regresa al crisol, se calcina, se hace una reextracción y se combinan las dos.

Numerosos reactivos colorimétricos han sido empleados para las determinaciones rutinarias de cobre en solución acuosa, como el ferrocianuro de potasio, ditio-oxamida, dietilditlocarbamato de sodio, etc. El fierro es el principal metal que interfiere en la determinación, pero puede ser eliminado por filtración en forma de hidróxido. Si el ferrocianuro es empleado, la reacción debe ser llevada a cabo en una solución neutra (pH neutro).

Los métodos que involucran la extracción de cobre con formación de complejos y extracción por solventes orgánicos son ahora frecuentemente usados. El dietilditlocarbamato de sodio es empleado en el método adoptado por la IUPAC (Determination of Copper Content of Foodstuffs: Photometric Method, 1959, Butter-worths, London). El AMC's Metallic Impurities in Organic Matter Subcommittee ha considerado este método junto con las posibilidades de usar otros reactivos tales como dibenzilditlocarbamato de zinc, el cual es más sensitivo y neocuprine (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina), la cual bajo condiciones selec-

tas es virtualmente específica para cobre. El Sub-Committee (Analyst, Lond., 1963, 88, 253) consideró, sin embargo, que existen ciertas ventajas en el uso de dietilditiocarbamato de dietilamonio. El método publicado incluye la adición del citrato de EDT a la solución de oxidación húmeda, con un pH de 8.5 con amoniaco y adición del reactivo de carbamato disuelto en tetracloruro de carbono. La densidad óptica que contiene la capa orgánica que tiene el complejo de cobre es medida a 436 m μ . Las interferencias metálicas de bismuto y telurio se pueden descomponer con un lavado de hidróxido de sodio (Cf. Wyatt, P.F., Analyst, Lond., 1953, 78, 656).

Determinación de Cobre usando Dietilditiocarbamato de Sodio

El cobre reacciona con el dietilditiocarbamato de sodio en solución alcalina produciendo una coloración que va de amarillo a café de acuerdo a la cantidad de metal presente. Si la coloración es medida en solución acuosa, el citrato es añadido para prevenir la interferencia de fierro y la precipitación de fosfato. La goma arábica es frecuentemente utilizada para estabilizar el color (ver High, J.H.loc,cit.). El complejo de carbamato de cobre amarillo puede ser extraído por varios solventes orgánicos inmisible. Haddock y Evers (Analyst, Lond., 1932, 57, 495) que emplearon tetracloruro de carbono encontraron que en presencia de citrato de fierro es retenido en solución acuosa. Este método fue posteriormente modificado por Cheng y Bray (Analyst, Chem. 1953, 25,655), los cuales eliminaron la interferencia debido al fierro en cantidades de 1 mg y otras interferencias metálicas por adición de EDTA en presencia de citrato.

Para la curva estándar preparar una solución almacenable conteniendo 0.3928 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro y diluirla 100 a 1 antes de usar (1 ml = 1 μg Cu). Usar volúmenes equivalentes a 0-50 μg de cobre, diluyendo en cada caso a 50 ml, antes de agregar la solución de EDTA-citrato. Cada lectura es equivalente al número de microgramos de cobre extraídos por 15 ml de solvente cuando se usa esta técnica.

Determinación de Cobre usando Sales de Acido de Dibenzilditiocarbamilo

El ácido dietilditiocarbamilo es descompuesto en soluciones ácidas. Sin embargo, usando sales de ácido dibenzilditiocarbamilo es posible extraer el complejo amarillo de cobre de una solución ácida con tetracloruro de carbono. La extracción debe ser a un pH bajo, la cual posee una ventaja adicional que es que la interferencia de otros metales sea despreciable. Usando una cantidad mínima del reactivo puro, Abbott y Polhill (Analyst, Lond., 1954, 79, 547) lograron reducir el blanco de cobre a 0.3 μg y determinaron el metal en aceites y grasas en un rango aproximado de 0.02-2 ppm. Para el siguiente método se emplea una solución de dibenzilditiocarbamato de zinc.

Método:

Para la determinación de cobre en aceites y grasas, calentar 20 g de la muestra en un recipiente de 500 ml hasta que empiece a humear, continúe calentando hasta que quede un residuo de 2 ml enfriar el recipiente y comenzar la oxidación húmeda con 3.5 ml de ácido sulfúrico conc. y 3 ml de ácido nítrico. Continuar el calentamiento adicionando pequeñas cantidades de ácido nítrico hasta que el líquido se decolore. Enfriar y agregar 10 ml de agua y calentar hasta que exista una gran cantidad de humos blancos.

Para otros alimentos empezar la oxidación húmeda inmediatamente usando ácido nítrico y de preferencia no más de 4 ml de ácido sulfúrico. Transferir la solución ácida en un embudo de separación, diluir a 50 ml con agua y quitar los humos nitrosos, añadiendo 1 ml de solución de sulfito de sodio al 5%. Agregar 10 ml de la solución de dibenzilditiocarbamato de zinc al 0.05% en tetracloruro de carbón y agitar durante 2 minutos. Filtrar el residuo dentro del tubo de prueba a través de una pompa de algodón dentro del tubo de separación y medir la densidad óptica en el espectrofotómetro aproximadamente 435 m μ en una celda de 1 cm. Si se usa un absorciómetro es recomendable usar un filtro violeta (Ilford No.601). Sacar el blanco y meter el reactivo al mismo tiempo.

Para la curva estándar preparar la solución almacenable disolviendo 0.157 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua que contenga 5 ml de una solución al 5% en volumen de ácido sulfúrico y diluir a 200 ml (1 ml=200 μg Cu). Usar volúmenes equivalentes a 0-50 μg de cobre (diluyendo en cada caso a 50 ml con ácido sulfúrico conc. al 5% en volumen) y extraer con 10 ml de reactivo.

ESTAÑOColorimetría:Destrucción de la Materia Orgánica:

La oxidación húmeda de la materia orgánica se lleva a cabo usando ácido nítrico y sulfúrico y esto es frecuentemente usado antes de la determinación de estaño. La objeción principal, la cual ha sido el uso de ácido nítrico es que - promueve la formación de estanatos insolubles, pero los resultados bajos no se ponen en práctica usualmente. El ácido sulfúrico puede ser usado sólo, pero este método de oxidación es sumamente largo. El secado de cenizas es también empleado, pero este provoca también la formación de óxido de estaño insoluble. El metal puede ser producido en la solución, sin embargo, si las cenizas son fundidas con álcalis y entonces esto se disuelve en ácidos (Dickinson, D. y Holt, R., Analyst, Lond., 1957, 79, 104).

Determinación de Estaño:

En consideración a los diferentes métodos para la determinación de estaño, es necesario tomar en cuenta la cantidad de metal que se encuentra presente. - The Metallic Impure in Organic Matter Subcommittee (AMC Analyst Lond., 1967, 92, 320) tiene por lo tanto el uso de diferentes métodos basados, ya sea en pe queñas cantidades o grandes trazas de estaño.

TABLA

ESTAÑO (μ g)	PROCEDIMIENTO RECOMENDADO
arriba 150	Titulación de Sn con yodo.
30 - 150	Colorimétrico, usando ditiol de zinc.
hasta 30	Colorimétrico, usando violeta de catecol.

Kirk (Analyst, Lond., 1969, 94, 71) reportó buenos resultados para la de terminación de estaño usando quersetina como reactivo colorimétrico. Formando un complejo naranja y la interferencia de fierro es cubierta por tiourea.

Determinación de Estaño usando ditiol

Los métodos colorimétricos que emplea la reacción, la cual torna el estaño-estano reacciona con ditiol dando una coloración roja, la cual fue descrita por Clark (Analyst, Lond., 1936, 61, 242; 1937, 62, 661) y de Giacomi (ibid., 1940, 65, 216). Estos métodos se emplearon con una oxidación húmeda coloides, tales como agar para guardar la red precipitada formada en suspensión y el color fue medido por luz reflejada en el tintómetro Lovibond. Dickinson y Holt (Analyst Lond., 1954, 79, 104) describen un procedimiento modificado, el cual emplea via seca, fusión de la ceniza de manera que el estaño sea reducido al metal, di lución del metal en ácido y la determinación del color producido con ditiol, usan do luz transmitida en un absorciómetro o tintómetro. El cobre puede ser elimina do por extracción con dietilditiocarbamato de sodio.

En el método de referencia de ditiol recomendado por el AMC (Analyst, Lond., 1968, 93, 414) para la determinación de estaño de 15 ppm en adelante, el dispersante usado es el lauril-sulfato de sodio, el cual también es empleado en el procedimiento modificado descrito por Raven (ibid 1962, 87, 827) y Board y Elbourne (Fd.Preserv.Q., 1964, 24 (3,4), 53; 1966, 26 (2-4), 47). El método AMC incluye una oxidación de la muestra eliminando el cobre con diti zona la reacción con ditiol de zinc, en presencia de ácido tioglicólico y midien do la coloración roja debida a la absorción del estaño en el complejo rojo a 535 mμ.

Determinación de pequeñas cantidades de estaño usando violeta de catecol

Para la determinación de cantidades de estaño arriba de los 30 μg , el AMC's Sub-Committee (Analyst Lond., 1967, 92, 320) recomendó el uso de la reacción colorimétrica entre el estaño estánico y el violeta de catecol. Después de la oxidación húmeda el ácido sulfúrico residual es diluido para producir una concentración 9N. El metal es selectivamente separado con ioduro de potasio y extrayendo el ioduro estánico con tolueno. El estaño entonces es extraído con hidróxido de sodio y posteriormente una acidificación para ser determinado es - pectrofotométricamente en forma de complejo con violeta de catecol a un pH de 3.8.

Reactivos

Agua: Purificada en un destilador de vidrio posada además en una mezcla fuertemente ácida, donde haya una recina de intercambio catiónico y fuertemente básica.

Acido Sulfúrico Aprox 9N: Mezclar cuidadosamente 250 ml de ácido sulfúrico sp. gr. de 1.84 con 500 ml de agua, enfriar a temperatura ambiente y aforar a 1 lt con agua.

Ioduro de Potasio Aprox 5M: Disolver 83 g de ioduro de potasio en agua y aforar a 100 ml. (debe prepararse el día de uso)

Tolueno: (bajo en benceno) hidróxido de sodio aprox 5N y aprox 0.1 N.
Acido clorhídrico aprox 5N.

Solución de ácido ascórbico: Debe prepararse el día de uso 5% w/v en solución acuosa.

Solución de violeta de catecol en agua 0.05% w/v (prepararse cada semana).

Estaño (IV) solución almacenable: disolver 0.1 g de estaño puro granulado en 20 ml de ácido sulfúrico sp.gr. 1.84 y calentar hasta que aparezcan humos, enfriar y diluir con 150 ml de agua y volver a enfriar, agregar 65 ml de ácido sulfúrico sp.gr. 1.84, enfriar y transferirlo a un matraz aforado de 500 ml.

1 ml de solución \equiv 200 μ g de estaño.

Solución estándar de estaño diluido.- (IV): diluir 5 ml de la solución almacenable de estaño (IV) y aforar a 100 ml con agua. Prepararla diariamente.

1 ml de solución \equiv 10 μ g de estaño

Preparación de la Curva:

Transferir por medio de pipeta o de una bureta pequeña unos volúmenes aconsejables de la solución estándar de estaño diluida para tener un rango de 0-30 μ g de Sn a series de 50 ml en vasos de precipitado y tratar cada una de ellas de la manera siguiente:

Diluir a 7 ml con agua, agregar 1 ml de solución de hidróxido de sodio 5N y agitar, agregar 2.5 ml de ácido clorhídrico 5N, agitar, agregar 2 ml de solución de violeta de catecol y agitar, agregar 5 ml de solución de acetato de sodio (ver nota 1). Ajustar el pH con una solución de hidróxido de amonio 5N a 3.8 mas o menos 0.1 y medir con un pHmetro. Transferir a un matraz aforado de 25 ml y aforar, mezclar y dejar reposar por 30 minutos, medir la densidad óptica de la solución en una celda de 1 cm a una longitud de onda de 552 m μ comparándola con una celda que no contenga estaño y construir una gráfica de densidad óptica con todas las diferentes cantidades (ver nota 2) la gráfica debe ser lineal y pasar por el origen.

Procedimiento:

Diluir la solución de ácido sulfúrico que no contenga más de 30 μ g de estaño a aprox 9N y enfriar, transferir a un embudo de separación y por cada 25 ml

de solución agregar 2.5 ml de ioduro de potasio 5M, mezclar y agregar 10 ml de tolueno, taparlo y agitar vigorosamente 2 minutos, dejar que se separen las fases y extraer la solución acuosa, lavar el residuo de tolueno, taparlo y agitar vigorosamente 2 minutos, dejar que se separen las fases y extraer la solución acuosa, lavar el residuo de tolueno sin agitación con 5 ml de una solución preparada de 25 ml de ácido sulfúrico 9N mezclados con 2.5 ml de ioduro de potasio 5M y lavar. El residuo del tolueno será coloreado con el yodo extraído.

Agregar 5 ml de agua al tolueno extraído y agregar unas gotas de hidróxido de sodio 5N y agitar hasta que el tolueno sea decolorado, agregar 2 gotas de hidróxido de sodio 5N en exceso (normalmente se requieren de 8 a 10 gotas), colocarle el tapón al embudo y agitar por 30 segundos, dejar que se separen las fases y transferir la solución acuosa a un vaso de precipitado de 50 ml, agitar el residuo de tolueno con 3 ml de solución de hidróxido de sodio 0.1N y agitar por 30 segundos, dejar que se separen las fases y agregar la solución acuosa en el vaso de precipitado reteniendo la fase orgánica (tolueno.)

Acidificar la solución acuosa en el vaso de precipitado con 2.5 ml de ácido clorhídrico 5N decolorando el yodo liberado adicionando unas gotas de ácido ascórbico. Agregar 2 ml de solución de violeta de catecol y mezclar, lavar el tolueno retenido sin agitación con 5 ml de una solución de acetato de sodio. Agregar el contenido del lavado al vaso y mezclar, ajustar el pH de la solución a 3.8 más o menos 0.1 con hidróxido de amonio 5N medido con un pHmetro, transferir la solución a un matraz aforado de 25 ml y continuar la determinación de estaño como se describe en la preparación de la curva y calcular la cantidad de estaño por medio de la gráfica.

Notas:

1. El orden de la adición de reactivos es importante y debe de seguirse es -
trictamente.
2. Cuando se prepara una nueva solución de violeta de catecol debe preparar
se otra curva.

PLOMO

Colorimetría:

Destrucción de la Materia Orgánica:

La oxidación húmeda es recomendable para la determinación de plomo. Las dificultades encontradas al experimentar fueron debidas a la gran cantidad de plomo en los ácidos usados, pero ya han sido superadas por la disponibilidad de los reactivos del plomo libre de los abastecedores químicos, quemando las cenizas con o sin secador de cenizas a una temperatura que no exceda de los 500°C es en general satisfactorio. Los experimentos realizados con plomo 212 como trazador radioactivo han indicado que: a) la recuperación de metal de las cenizas secas puede estar influenciada por el secador de cenizas y las temperaturas usadas, y b) el método puede ser más recomendable para unos alimentos que para otros.

Determinación de Plomo:

Muchos de los métodos que se proponen para la separación y determinación de plomo en alimentos usan el difenilditiocarbazona (ditizona). El plomo en soluciones alcalinas puede ser extraído como el complejo con ditizona, el cual, es soluble en solventes orgánicos. Por la adición de citrato y cianamida a las soluciones acuosas se previene que otros metales formen complejo para que no sean extraídas, además el plomo puede ser recuperado del complejo en la capa orgánica por extracción con ácido nítrico diluido.

El plomo puede ser estimado usando ditizona en varios métodos conocidos, métodos colorimétricos (ver el SAC a continuación) Método de varios colores, la técnica de reversión de Irving (Analyst, Lond., 1953, 78, 571) y por titulación extractiva (Lockwood, H.C. *ibid.*, 1954, 79, 143). La técnica de reversión es em

pleada por el método de IUPAC (Pure appl.Chem., 1965,10 (1), 71).

Williams (F.Assoc.Publ., Analyst, 1964, 2 (1), 12) ha reportado buenos resultados en la determinación de plomo en té, usando un procedimiento simple, que implica la extracción de la ceniza con calentamiento, usando ácido clorhídrico al 10%, adición de ácido cítrico, pH alcalino con amoníaco seguido por cianuro de potasio y haciendo la titulación extractiva con ditizona (0.01% en cloroformo).

Agregando sulfuro de sodio al plomo en solución alcalina se forma una solución coloidal de color café (sulfuro de plomo) la intensidad, la cual puede ser comparada visualmente con los estándares. El método del sulfuro sin embargo carece de sensibilidad y requiere de la exactitud de los métodos absorciométricos empleando ditizona.

Determinación de Plomo por el Método SAC (AMC) Método de referencia para cantidades de plomo superiores a los 40 microgramos

El Analytical Methods Committee (de la Society for Analytical Chemistry) ha aprobado el siguiente método para la determinación de plomo, el cual está sujeto al Metallic Impurities in Organic Matter Sub-Committee Report (Analyst, Lond., 1959, 84, 127). Después de que las sustancias de interferencia son removidas, el plomo es extraído con ditizona a pH 9 a 9,5 y se mide la coloración roja absorciométricamente a 520 $m\mu$. Se describen 2 métodos para la separación del plomo:

Método A:

En el cual, el plomo es extraído de una solución alcalina de citrato (con adición de hexametáfosfato), el cual es usualmente recomendable. Sin embargo, si la muestra contiene grandes cantidades de calcio, magnesio o fosfato, este método no es recomendable y se lleva a cabo el Método B.

Método B:

Se lleva a cabo una extracción preliminar de plomo de una solución con dietilditiocarbamato de dietilo de amonio en cloroformo que reemplaza el tratamiento de hexametáfosfato.

Reactivos:

Como el método es recomendable para determinar trazas de plomo es más importante asegurar que todos los reactivos usados estén libres del metal. Las siguientes recomendaciones de liberación de plomo pueden ser adquiridas: ácidos clorhídricos, sulfúricos, nítrico y cítrico, hidróxido de amonio y cianuro de potasio. Si no hay disponibilidad de reactivos especiales, la calidad de los reactivos químicos debe estar libre de plomo. Los ácidos sulfúrico y nítrico y el hidróxido de amonio deben ser destilados con vidrios de borosilicato (Pyrex). Con el último reactivo el gas de amoníaco debe ser atrapado con agua fría y la solución obtenida titulada con un ácido normal. Con otros reactivos el material se hace alcalino con amoníaco (a 1 pH aproximado de 9) y se agita con solución de ditizona (en cloroformo) para quitar el plomo esto es indicado cuando el residuo de cloroformo tiene una coloración verde, el residuo acuoso es agitado con cloroformo puro para quitar el exceso de ditizona. Se debe hacer un ajuste de pH. Para más detalles, vea el apéndice II del AMC Report.

Los reactivos especiales requeridos para este método son:

Acido Nítrico Diluido. - diluir 1 volumen de ácido nítrico concentrado a 100 volúmenes con agua.

Cloroformo. - Agitar a 250 ml de cloroformo primeramente con 25 ml de una solución alcalina de cianuro (que contiene 1 ml de una solución de cianuro de potasio al 10% y 20 gotas de hidróxido de amonio 5M) y agregar agua. Filtrar el cloroformo.

Ditizona.- Solución de trabajo.- Agitar 6 ml de solución de ditizona al 0.1% p/v en cloroformo con 9 ml de agua y agregarle solución de hidróxido de amonio 5M. Desechar el residuo y limpiar el residuo acuoso por centrifugación o filtración. Esta solución debe prepararse en el momento.

Solución Amoniaca de Sulfito-Cianuro.- Mezclar las siguientes soluciones: 300 ml de amoniaco al 0.88, 75 ml de solución de sulfito de sodio al 2% p/v, 30 ml de solución de cianuro de potasio al 10% p/v y 605 ml de agua.

Indicador Azul de Timol.- Calentar .1 g de azul de timol con 4.3 ml de hidróxido de sodio al 0.05 normal y .5 ml de etanol (al 90%) y diluir con etanol al 20% el producto para producir 25 ml de solución.

Solución de Hexametáfosfato de Sodio (al 10%) Prepararla cuando se requiera.

Preparación de la Curva Estándar ^{plomo}

Disolver 1.6 g de nitrato de plomo en agua y agregarle 10 ml de ácido nítrico concentrado y diluir a 1 lt. Diluir 1 volumen a 100 volúmenes con agua (solución b: 1 ml = 10 µg de plomo). A una serie separada agregar 5 ml de la bureta que va a ir de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 ml de la solución de plomo; b) y diluir cada uno con ácido nítrico diluido. Entonces tratar la muestra de la manera siguiente: Agregar 30 ml de la solución amoniaca sulfito-cianuro y 10 ml de cloroformo y .5 ml de la solución de trabajo ditizona, agitar bien durante 1 minuto, filtrar y separar el residuo a través de una pompa de algodón (colocada dentro de la corriente del separador de secado) introducir a una celda de 1 cm y desechar la primera corrida, medir la densidad óptica tomada de la solución roja de cloroformo contra una celda de 1 cm que contiene cloroformo

puro con un absorci6metro o espectrof6metro a 520 m μ (Ilford No.604 gelatina verde) construir la gr6fica relacionando la densidad 6ptica con los microgramos de plomo.

Determinaci6n:

Debe de ser preparado el blanco del procedimiento total (omitiendo 6nicamente la muestra).

Destrucci6n de la Materia Org6nica:

Tomar una cantidad de muestra que no contenga m6s de 40 μ g de plomo.

La oxidaci6n h6meda es recomendable para la mayorfa de los materiales. Agregar no m6s de 5 ml de 6cido sulf6rico conc. Si hay una gran cantidad de calcio no debe ser usado el 6cido sulf6rico y se reemplaza por 6cido percl6rico. Despu6s de la terminaci6n de la ceniza h6meda, enfriar y agregar 5 ml de agua y transferir a un matraz c6nico de 100 ml de 6cido clorh6drico 5M al matraz Kjeldahl, calentar y lavar dentro del matraz c6nico de 100 ml y enjuagar 2 veces con porci6n de 1 ml de agua. Agregar 10 ml de 6cido clorh6drico 5M y lavar dentro del matraz c6nico, enjuagar 2 veces con porciones de 1 ml de agua. Si el l6quido en el matraz Kjeldahl contiene material insoluble, se debe de filtrar a trav6s de un papel filtro de 7 cm y el residuo calentarlo con 6cido clorh6drico 5 M y volver a filtrar, etc.

El secado de cenizas se hace a una temperatura que no exceda de los 500°C, esto es usualmente conveniente para alimentos que est6n relativamente libres de cloruros. A menos que el alimento que se desee nos de una ceniza voluminosa debe de ser usado un secador de cenizas libre de plomo, a saber 2 ml de soluci6n que contiene nitrato de amonio al 15% y de sulfato de potasio al 15%. Calentar las cenizas restantes con 5 ml de agua y 10 ml de 6cido clorh6drico 5M,

transferir esto a un matraz cónico de 100 ml. Si hay material insoluble filtrar y el residuo calentarlo, etc. Para la ceniza húmeda, hacer lo mismo que en el método de arriba.

Separación y Estimación de Plomo

A. Para muestras que contienen únicamente pequeñas cantidades de calcio, magnesio y fosfatos.

A la solución fría preparada, agregar de 5 a 10 ml de una solución de citrato de amonio al 25% y 10 ml de una solución de hexametáfosfato de sodio al 10% preparada en el momento. Añadir suficiente cantidad de solución de hidróxido de amonio (0.88) esto producirá una coloración azul-verdosa al indicador azul de timol (pH 9.0 - 9.5). Agregar 1 ml de una solución de cianuro de potasio al 10% (y si hay mucho fierro presente, agregar 1 ml de una solución al 20% de clorhidrato de hidroxilamina) enfriar y transferir a un embudo de separación que contenga 10 ml de cloroformo agregando agua hasta producir un total de 50 ml en el residuo acuoso. Agregar 0.5 ml de una solución de trabajo de ditizona y agitar durante 1 minuto. Si la parte inferior del separador es roja, agregar más solución de trabajo de ditizona hasta que la coloración (después de la agitación) sea púrpura, azul o verde. Agregar el residuo inferior del embudo de separación a un segundo embudo de separación lavándolo con 2 ml de cloroformo. Continuar extrayendo el plomo del primer embudo de separación por agitaciones sucesivas con 3 ml de cloroformo y 0.2 ml de solución de trabajo de ditizona durante 30 segundos. Agregar las cantidades de cloroformo extraído al conjunto. El extracto final debe de ser de una coloración verde (indicando que todo el plomo ha sido extraído) Agregar 10 ml de ácido nítrico diluido a la combinación del extracto con el cloroformo en el segundo embudo de separación y agitar du -

rante 1 minuto. Desechar el residuo de cloroformo y al extracto ácido agregarle 30 ml de una solución amoniacal de sulfito-cianuro, agregar 10 ml de cloroformo y 0,5 ml de solución de trabajo de ditizona. Agitar durante 1 minuto y medir la densidad óptica del filtrado de la parte inferior del embudo de separación contra cloroformo puro en una celda de 1 cm a 520 m μ (ver método para la realización de la curva estándar).

B. Aconsejable para muestras que contienen relativamente grandes cantidades de calcio, magnesio y fosfato.

A la solución preparada agregar una solución de rojo de metilo y colocarla en un pH alcalino con una solución de hidróxido de amonio 0.88. Agregar en seguida ácido clorhídrico 5M y 10 ml de exceso. Calentar a 60°C y agregar 2 ml de una solución de ioduro de sodio al 20% y reducir cualquier liberación de yodo con 2 ml de metabisulfito de sodio al 1,25%. Enfriar y transferir a un embudo de separación y ajustar a un volumen que va entre los 50-75 ml en orden al producto con una concentración ácida aproximadamente N con respecto al ácido clorhídrico, agregar 10 ml de reactivo carbamato preparado en el momento (el 1% de dietilditiocarbamato de dietilamonio en cloroformo bidestilado) y agitar durante 30 segundos. Transferir el residuo de la parte inferior del embudo de separación a un matraz cónico de 10 ml. Lavar el residuo acuoso 2 veces con un poco de cloroformo (sin mezclar) y agregarle otra vez 10 ml de reactivo de carbamato, agitando y lavando el extracto y colocándolo este en el matraz. A la combinación de extractos agregarle 2 ml de ácido sulfúrico diluido (1 + 1) y evaporar el cloroformo. Agregar 0,5 ml de ácido perclórico y calentar hasta que produzca gran cantidad de humo hasta que la solución esté decolorada y transparente. Enfriar y agregarle 10 ml de agua y 5 ml. de ácido clorhídrico 5M, calentar du -

rante 1 minuto, enfriar y agregarle 2 ml de una solución de citrato de amonio al 25%.

Continuar como en el caso A, empezando desde la 2a. oración "Añadir - suficiente cantidad de solución de hidróxido de amonio (0.88) esto producirá - una coloración azul-verdosa al indicador azul de timol (pH 9.0 - 9.5).

Las modificaciones N.B. son también necesarias si hay presencia de bis-
muto.

Determinación de Plomo por el Método Hamence:

Hamence (Analyst, Lond., 1932, 57, 622) ha descrito un método simple, el cual es aconsejable como un método rutinario para determinar plomo en mu - chas comidas. El principal metal interferente es el fierro reconocido como el tio - cianato en una mezcla de eter y alcohol amílico y el plomo es estimado por - la coloración de sulfuro producida. La agregación de formas complejas de cianu - ro con otros metales y con lo cual inhibe la formación de sulfuro de cobre. El - método modificado es como sigue:

Una cantidad adecuada de comida (e.g. 10 g con comidas sólidas, 100 ml con líquidas) se calcina a una temperatura no excedente de 500°C. hasta - cenizas. Calentar la ceniza poco a poco con 3 ml de ácido nítrico concentrado. Si hay presencia de sflice, ejemplo, las especies, evaporar a sequedad en el baño María con el ácido y calentar con aproximadamente 3 ml de ácido. Agregar 17 ml de agua, calentar y colocar en un embudo de separación. Lavar el traste y filtrar con 10 ml de agua. Enfriar y agregar 20 ml de una mezcla en partes - iguales de alcohol amílico y de eter (EAA) y 5 ml de una solución saturada de tiocianato de amonio y agitarse. Pasar el resíduo acuoso de la parte inferior -

del embudo de separación a un segundo embudo de separación, agitar el residuo EAA (produciéndose una coloración roja debida al tiocianato de fierro) en el primer separador con 10 ml de agua y agregando el residuo de la solución líquida en el segundo embudo de separación. Vaciar el residuo del EAA en el primer embudo de separación, agitar el combinado acuoso líquido con 10 ml de EAA hasta que la parte superior sea decolorada. El residuo colocarlo en un vaso de 100 ml y agregarle 5 ml de una solución de acetato de amonio (al 20%) 5 ml de una solución de citrato de amonio (una solución al 10% preparada por la neutralización del ácido cítrico con amoniaco 0.88) 2 ml de una solución de cianuro de potasio (10%) y llevar la solución a alcalinidad con 10 ml de exceso de hidróxido de amonio (conteniendo NH_3 al 10%) si el líquido es opaco debido a la precipitación de fosfatos añadir una solución de citrato de amonio concentrado para clarificación. Aforar a 100 ml con agua, mezclar y dividir el líquido en partes iguales en vasos de Nessler de 10 ml. Agregar 2 gotas de una solución de sulfuro de sodio (al 10%) y comparar el color contra un disco Nessleriser BDH (usando el otro vaso para el blanco, colocado en el lado izquierdo del compartimiento). La lectura del disco representa la cantidad de plomo presente en 5 g de muestra. Si se toman 10 g ($10 \times 10 \mu\text{g}$ de plomo). El método puede ser facilmente adaptado para comparación de colores contra series de vasos estándar. En este caso la solución no es dividida y la adición de la solución diluida de caramelo puede ser necesaria para la igualdad de colores de la solución anterior a la adición del sulfuro.

(Para colorimetría ver Tabla Núm. 1)

METODOS DE ABSORCION ATOMICA

DETERMINACION DE ESTAÑO EN LOS ALIMENTOS ENLATADOS POR MEDIO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

METODO DE EXPERIMENTO

Equipo:

Espectrofotómetro de absorción atómica.

Fuente luminosa: Lámpara con polo negativo de estaño al vacío.

Combustible: Acetileno, utilizando aire para la combustión.

Condiciones de la medición:

Las mediciones se realizaron bajo las condiciones de la Tabla Núm. 2

Preparación del solvente para el experimento:

Método de extracción por medio del ácido clorhídrico (Núm. 1)

Después de abrir la lata se filtra su contenido quedando filtrada la parte que corresponde al jugo. Se le adicionan 5 ml de ácido clorhídrico 6N o bien ácido clorhídrico 6N con una cantidad adecuada de solución tipo de estaño (2 ml, aforando a 10 ml con agua.)

Método de extracción por medio del ácido clorhídrico (Núm. 2)

Después de abrir la lata, se le adicionó al jugo, 1 ml de ácido clorhídrico 6N, o bien ácido clorhídrico 6N con una cantidad adecuada de una solución tipo de estaño (1 o 2 ml), reposándose durante una hora a una temperatura de 37°C. Posteriormente se aforó a 10 ml con agua e inmediatamente se realiza la medición.

Método por vía húmeda

Se recoge en ~~matraz~~ matraz Kjeldahl, jugo 20 ml respectivamente, sólido 20 gra -

mos respectivamente (peso húmedo), adicionando 30 ml de agua, 30 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido sulfúrico y colocándolo sobre una malla de asbesto, se somete a fuego directo calentándose hasta que se producen humos de color café obscuro. Si la solución dentro del frasco no es incolora, después del enfriamiento se adicionan 10 ml de ácido nítrico y se calienta. Se repite esta adición hasta que se convierte en un líquido incoloro-amarillo claro transparente. Al líquido transparente separado después del enfriamiento, se le adicionan 50 ml de agua y 25 ml de una solución saturada de ácido oxálico-amoniaco, calentándose hasta producirse humos blancos. Después del enfriamiento, se adiciona agua, aforándose a 100 ml. El tratamiento posterior de la solución prueba se realiza según el método (Núm 1), después de un reposo de una hora, se efectuó la medición. Sin utilizar otros materiales de prueba, se consideró como una simple solución de prueba.

Solución tipo de estaño:

1. Solución tipo de estaño hecha bajo luz tenue y con sustancias químicamente puras para la espectrometría de absorción atómica (1 mg/ml).
2. A 1mg de estaño metálico se le adicionan 60 ml de ácido clorhídrico concentrado y se tapa con vidrio de reloj y se calienta hasta su disolución en baño María. Posteriormente al enfriamiento se le adicionó 1000 ml de ácido clorhídrico 1N. Esta solución contiene 1 mg de estaño en 1 ml.
3. Construcción de las líneas comparativas de concentraciones. Se tomó entre 0.4 ~ 2.0 ml de la solución tipo de estaño de la solución 1 y 3, adicionando 1.6 ~ 10 ml, aforándose a 10 ml con agua. Sobre la solución, análogamente al caso de material de prueba, se realizó el análisis espectrométrico de absorción atómica y al construirse la línea de concentración, ambos coincidieron.

DETERMINACION SIMULTANEA-ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA DEL PLOMO, ARSENICO Y COBRE DENTRO DE LOS ALIMENTOS ENLATADOS.

INSTALACION Y REACTIVO

INSTALACION

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica. Como fuente luminosa se utilizaron lámparas de cátodo hueco de (arsénico-cobre) y plomo y el mechero tipo slot (ranura) utilizándose llama de aire-acetileno (Ver tabla Núm. 3)

REACTIVO

Solución tipo de plomo: 1,000 g de plomo metálico extra puro (99.99%) se disolvió en 50 ml de una solución de ácido nítrico al 10% y después de eliminar el gas de los nitratos se aforó a 1 litro con ácido clorhídrico al 1%.

Solución tipo de Arsénico: 1,000 g de arsénico extrapuro (99.99%) se preparó de la misma manera que el plomo.

Solución tipo de cobre: Se midieron 3.930 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se ha hecho incluir en forma precisa en las aguas de cristalización por medio de la recristalización, aforándose a 1 litro con ácido clorhídrico al 1%.

Acido fosfórico: al 85% de suprema calidad.

Acido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico: para análisis de precisión.

Pirrolidin ditiocarbamato de sodio que forma el quelato y después es extraído con metil isobutil cetona (se abrevia para lo sucesivo MIBK):

Solución de iones metálicos para adición:

Se utilizaron:

Fierro; Sal Morh, manganeso; sulfato de manganeso, zinc; zinc metálico

(extra puro, 99.99%). Solución de ácido clorhídrico al 1% con una concentración de 20 mg/ml. Para el cloruro de sodio se utilizó el producto tipo de aprobación oficial.

Solución de ioduro de potasio: solución saturada (25°C)

CUANTIFICACION DEL PLOMO, ARSEENICO Y COBRE DENTRO DEL ALIMENTO - PRUEBA

Experimento de adición recuperación estandar con respecto a la solución de ca da alimento prueba.

Se toman 100 g de cada alimento prueba en vasos de precipitado, los cereales a 500°C, las frutas a 450°C, se calcinan durante 20 horas. Se adicionan 10 ml de ácido perclórico y ácido nítrico. El carbono residual se quema. Posteriormente a la evaporación y secado y después de disolución por calentamiento en una solución de ácido clorhídrico 1N, se consideró como solución prueba la cantidad determinada de 100 ml y de estos 100 ml de recogieron (10 ~ 30) ml y después de adicionar soluciones tipos de plomo, arsénico y cobre, se cuantificó según el procedimiento cuantitativo siguiente:

Procedimiento cuantitativo por medio de la extracción ioduros-MIBK.

El procedimiento para la determinación lo hemos establecido como sigue:

A la solución ácida (se analizó el material de prueba, incluyéndose la solución de material de prueba disuelta en el ácido) (5 ~ 35) ml cobre (2 ~ 30) µg, arsénico (0.2 ~ 6) µg se le adicionó 16 ml de ácido fosfórico (para el caso de ácido clorhídrico 8 ml) aforándose a 50 ml con agua pura. Posteriormente se le adicionan 5 ml de la solución saturada de ioduro de potasio reposándose durante 5 minutos. Después se agregan 10 ml de MIBK se agita durante 5 minutos y se deja reposar para separar la capa de MIBK y se hace la determinación.

El resultado es según la Tabla Núm.5 siendo los porcentajes de recuperación: plomo (102 ~ 105)%, arsénico (97 ~ 101)% y cobre (100 ~ 102)%.

Las cantidades recogidas del material de prueba utilizadas en la medición, como se anotan en la Tabla Núm. 5 , son grandes cantidades. A pesar de que se trató de una recuperación a partir de la solución prueba con una alta concentración de sales coexistentes, se obtuvo una recuperación satisfactoria.

EFECTIVIDAD POR MEDIO DE LA PRUEBA PARALELA

La efectividad de medición por medio de la prueba paralela de la misma solución prueba, según la Tabla Núm 4 y 5, se obtuvo una efectividad satisfactoria.

TABLA NUM.1

CANTIDAD DE METALES TRAZA ENCONTRADOS, ESTABLECIDOS Y RECOMENDADOS EN ALIMENTOS ENLATADOS POR COLORIMETRIA

LIMITES GENERALES EN PPM					
ESTABLECIDOS					RECOMENDADOS
As 1 ppm					Cu 20 ppm
Pb 2 ppm					Sn 250 ppm
ALIMENTO	LIMITES ESPECIFICOS EN PPM				
	Pb	As	Sn	Cu	
Manzana	3		82.7		
Cerveza enlatada	0.5			7	
Bebidas no alcohólicas listas para beberse	0.2	0.1			
Bebidas listas para beberse				2	
Caramelo	5				
Sustancias químicas en los alimentos	10				
Sustancias químicas excluyendo los colorantes sintéticos		2			
Colorantes				30	
Colorantes excluyendo al caramelo	20				
Colorantes excluyendo los sintéticos		5			
Grasas	0.5				
Pescado	5		9.9		
Gelatina de pescado	3				
Concentrado de frutas (jugos)	2	0.5			
Glucosa líquida	5				

...Continuación Tabla Núm.1

ALIMENTO	Pb	As	Sn	Cu
Jugo de limón	2			
Jugo de lima	2			
Carne	5		27	
Extracto de carne	5			
Gelatina de carne	5			
Bebidas de leche listas para beberse	1			
Aceites	0.5			
Pera	3.0			
Pectina líquida	10	2		
Fosfatos usados para los alimentos (ingredientes)	50			
Concentrados de bebidas	2.5	0.5		20
Concentrados de bebidas	1	0.5		7
Jugo de tomate	1		24.9	100
Vegetales	0.5		12.3	
Agua	0.5		150	
Espesies		5.0		

TABLA NUM.2. - CONDICIONES DE OPERACION PARA LA DETERMINACION DE ESTAÑO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA. (Instrumento Hitachi Mod. 208)

Fuente de luz	Hitachi - lámpara de cátodo hueco.
Longitud de onda	Sn 2840 Å
Corriente de la lámpara	15 mA
Velocidad del flujo de aire	13 l/min
Presión	1.8 Kg/cm ²
Velocidad del flujo de acetileno	3.5 l/min
Presión	0.5 Kg/cm ²
Quemador	Quemador de 3 ranuras

TABLA NUM.3. - CONDICIONES DE TRABAJO (Instrumento Perkin Elmer Mod.303

	<u>Plomo</u>	<u>Arsénico</u>	<u>Cobre</u>
Línea espectral nm	283.3	197.2	324.7
Corriente de la lámpara en mA	15	8	15
Abertura de la hendidura en nm	1	3	1
Velocidad del flujo de aire en l/min.	12.3	12.3	12.3
Presión en Kg/cm ²	1	1	1
Velocidad del flujo de acetileno en l/min.	1.35	1.35	1.35
Presión en Kg/cm ²	1	1	1
Ranuras del quemador	1	1	1

TABLA NUM. 4. - DETERMINACION DE ESTAÑO POR 3 METODOS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

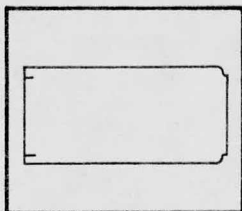
Muestra	Método de:	Contenido de Estaño (ppm)		
		Extracción Directa	Filtración Directa	Cenizas
Piña		28.5	28	26.5
Espárrago		12.5	11.4	11
Melocotón		19.5	19.4	19

TABLA NUM. 5. - CANTIDAD DE METALES TRAZA ENCONTRADOS EN ALIMENTOS ENLATADOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA EN PPM.

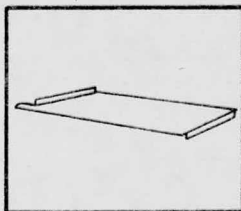
Muestra:	Cobre	Plomo	Arsénico	Estaño
Jugo de tomate	3.61 - 3.38	0.05 - 0.06		
Pescado	0.86 - 0.84	1.58 - 1.51	36.0 - 34.5	13.3 - 8.4
Leche	0.05 - 0.04	NND		
Nabo	0.28 - 0.28	0.51 - 0.59		
Manzana	0.35 - 0.30	NND		94.2 - 61.6
Lengua			16.3 - 24.2	
Malteadas			11.1 - 10.2	
Pollo			0.35- NND	
Carne y tomate				24.0 - 23.4
Vegetales y carne				18.4 - 9.2

NND = NIVEL NO DETECTABLE

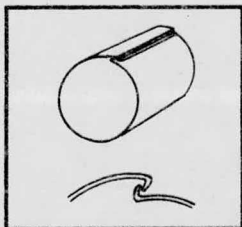
LAMINA NUM. 2



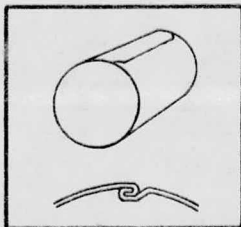
CUADRO 1



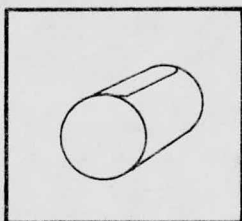
CUADRO 2



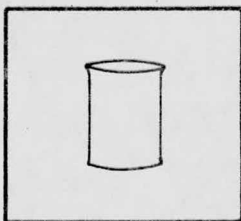
CUADRO 3



CUADRO 4



CUADRO 5



CUADRO 6

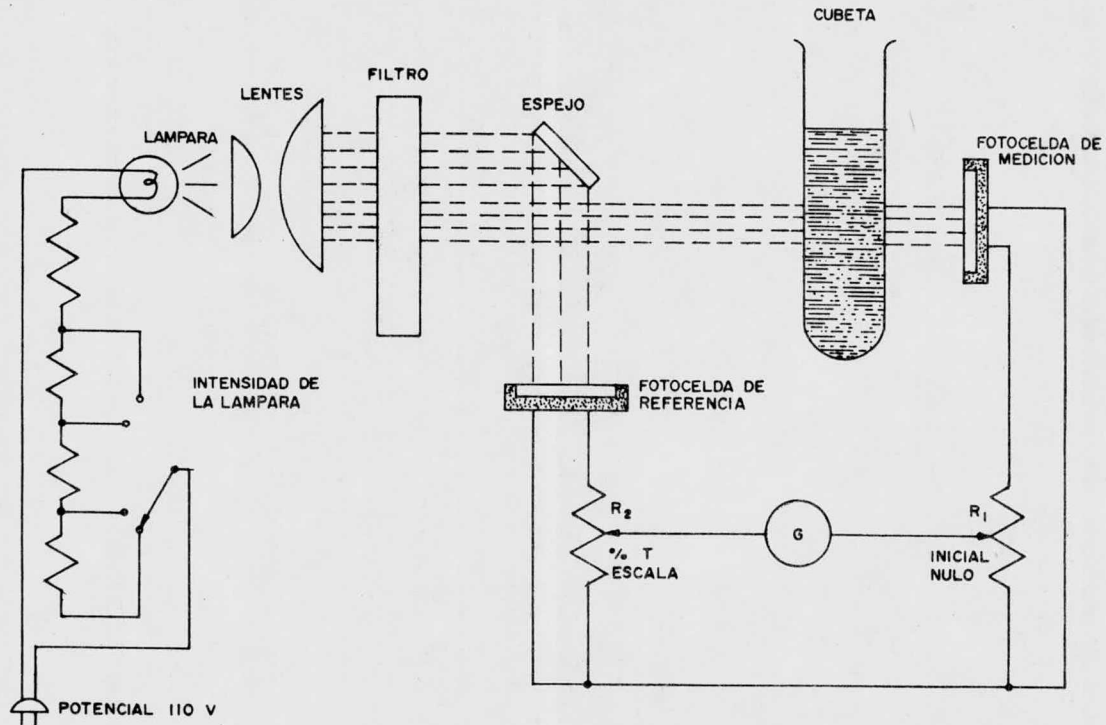
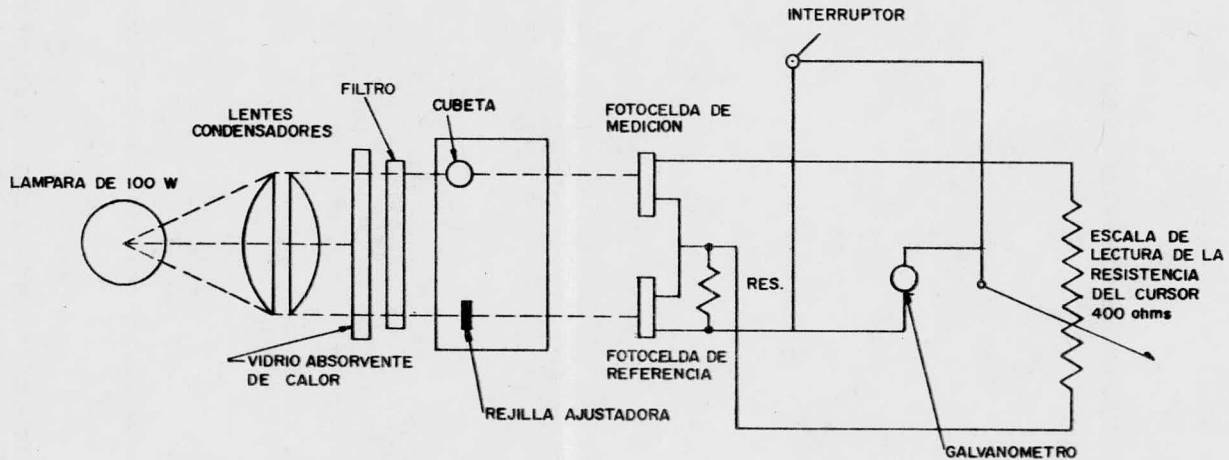


DIAGRAMA ESQUEMATICO OPTICO Y ELECTRICO DEL ELECTROFOTOMETRO FISHER



REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS CIRCUITOS OPTICOS Y ELECTRICOS DEL CALORIMETRO FOTOELECTRICO DE KLETT-SUMMERSON

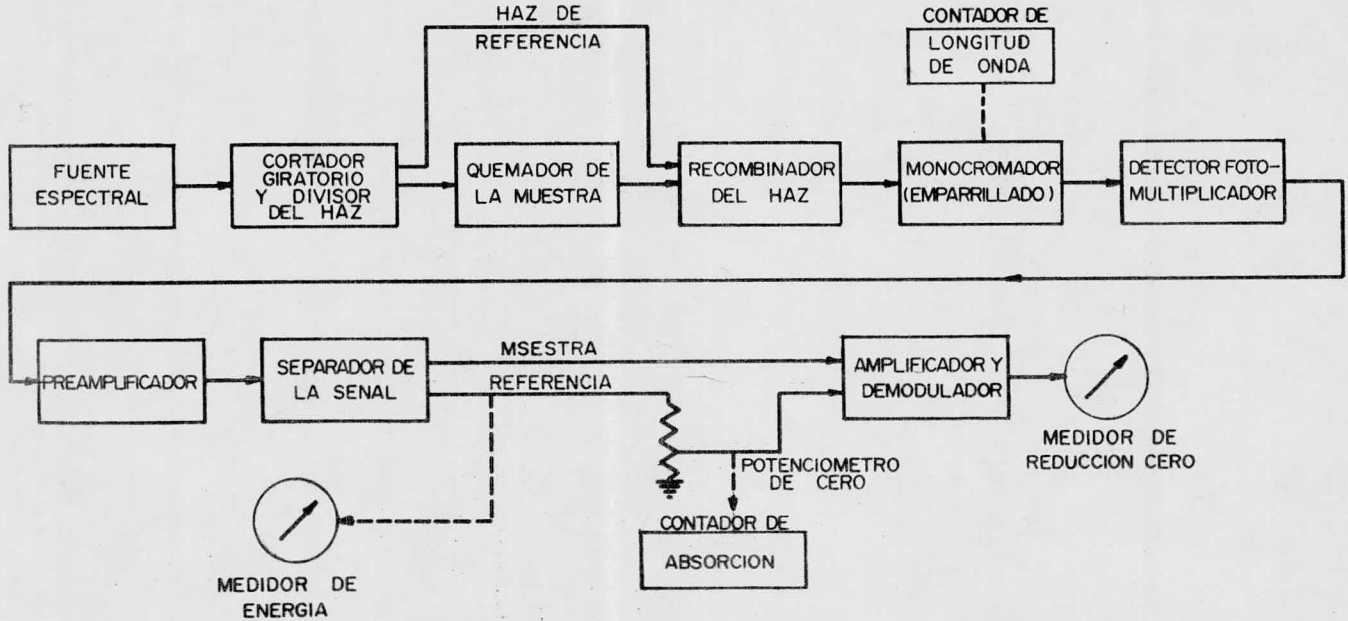


DIAGRAMA DE BLOQUES DEL ESPECTROMETRO DE ABSORCION ATOMICA

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. Aspectos Médicos de los Contaminantes

Los metales pesados son particularmente peligrosos sobre la salud. Estos en forma elemental no suelen absorberse por el aparato digestivo, pero sus sales pueden ser absorbidas rápidamente y causar intoxicación. También pueden penetrar en el cuerpo a través de la piel y por inhalación.

Los metales pesados, en general, tienen afinidad por los grupos sulfídricos, que son esenciales en muchos sistemas enzimáticos. Se puede afirmar que los riñones, el aparato digestivo y el cerebro son los más frecuentemente afectados.

- Arsénico -

El anhídrido arsenioso es de gran toxicidad y es mortal en dosis de 2 mg por Kg de peso corporal. Son muy utilizados para insecticidas (contra filoxera), polvo matarratas (es como harina).

El arseniato de plomo es doblemente peligroso, se usa como insecticida (contra clorífero de la papa).

Fisiopatología.- A dosis tóxicas irrita el aparato digestivo; altera la nutrición de los tejidos; afecta también el sistema nervioso.

- Cobre -

Hasta 1875, recipientes de cobre para la cocina no estañados estaban prohibidos. Fué la época de la cuprofobia. Por esto la ingestión cotidiana y prolongada de pequeñas dosis inferiores a 1 centigramo por Kg de peso corporal no ocasiona más que trastornos ligeros.

La localización predominante se encuentra en el hígado, produce gastroenteritis.

Los compuestos arsenicales de cobre (arsenitos y arseniatos) son muy tóxicos.

Se usaba sulfito de cobre para reverdecer legumbres y conservas.

↓
- Estaño -

El estaño orgánico es muy tóxico para el hombre, se desconoce el mecanismo de toxicidad pero se sabe que afecta la sustancia blanca del sistema nervioso.

Uno de los compuestos más tóxicos es el trietilo de estaño y las lesiones que produce son reversible.

↓
- Plomo -

El plomo y sus compuestos, todos tóxicos, penetran en el organismo por vía digestiva y respiratoria. Una de las fuentes de intoxicación es la soldadura de plomo-estaño.

Los alimentos pueden impregnarse de sales de plomo cuando éstas ocupan recipientes de estaño o estañados o conservas soldadas con estaño conteniendo más de 0.5% de plomo. El esmalte plumbífero de ciertos botes es atacable por el vinagre, cosa que es muy tóxica.

Un gramo de plomo es mortal.-

En el agua se llegan a alcanzar concentraciones de 0.00035 a 0.00075mg-dosis que la hacen ya peligrosa pues 1 mg de plomo causa intoxicación crónica.

El plomo produce saturnismo, ataca al hígado, esqueleto, centros nerviosos, riñones, bazo y degenera la hemoglobina.

↑

2. Aspectos de las Técnicas Empleadas.

Tanto el método espectrofotométrico, como el de absorción atómica son - útiles y en ciertos casos el primero es tan preciso como el segundo, pero en el aspecto económico es mucho más barato el método espectrofotométrico.

3. Desarrollado todo esto, se preve la necesidad de llevar a cabo un control estricto de estos contaminantes, antes, durante y después del proceso.

- Antes -

En las tierras de cultivo, análisis de suelos, análisis de aguas de riego, en insecticidas, en la atmósfera, aditivos y abonos, entre otros.

- Durante -

Durante el proceso, muestreando las latas, revisando todo tipo de fallas,

- Después -

Al final del proceso, en el producto ya enlatado, listo para salir al mercado.

BIBLIOGRAFIA

1. American Water Works Association
Boletin Informativo
Vol. 69 No. 4
Abril 1977
206 - 213.
2. Baetz, Richard A, Kenner Charles T.
Determination of trace metals in foods using
chelating ion exchange concentration.
Southern Methodist Univ.
Publ: J Agricultural & Food Chemistry-Acs.
Jan-Feb 75. V23. P 41 (5)
3. Coles, L.E., Bishop, J.R., Cassidy, W.,
Greenfield, S., Hill, W.H., Hoodless,
R, A., King, E. E., Lambie, D.A., Liebmann,
H., et al.
Journal: Analyst (London)
Determination of small amounts of lead in organic
matter by atomic-absorption spectrometry.
Publ: 75
pages: 899-902
4. Croce, A., Tonini, C.
Determination of some toxic metals in papel
Journal: Ind.Carta
Publ: 76
Pages: 259 - 63
Milan, Italy
5. Chojnicka-Brzozowska, Barbara, Sokolowska,
Regina
Rejected methods of determinatio of certain
metals in food products.
Journal: rocz.Panstw.Sakl.Hig.
Publ: 75
Pages: 65-80
Warsaw, Pol.
6. Diccionario Inglés-Español de Química Industrial
Publicaciones Cosmos.1973

7. Deguchi, Masakazu, Sumida, Yoshitake
Spectrophotometric determinatio of tin in
canned foods with pyrocatechol violet
Journal: Eisei Kagaku
Publ: 74
Pages: 233-5
Hiroshima, Japan
8. Desrosier Norman W.
Conservación de Alimentos
7a. Impresión - Abril 1977
Edit. C.E.C.S.A.
468 pp.
9. Engberg. Ase
Comparison of a spectrophotometric (quercetin)
method and an atomic-absorption method for the
determinatio of tin in food
Journal: Analyst (London)
Publ: 73
Pages: 137-45
Copenhager, Den.
10. Eyrich, W.
Determinatio of tin in canned fruits and vegetables
Journal: Deut. Lebensm. - Rundesch
Publ: 72
Pages: 280 - 2
Karlsruhe, Ger.
11. FAO
Who Food Aditive Series
Informe Técnico No. 505
1972: 84
12. García Lugo Lourdes
Alimentos a base de Cereales
Tesis
1951
México, D.F.
13. Garmilla Collado Manuel
Alimentación-Valoración nutricional
Tesis
1959
México, D.F.

14. Gherardi, Stefano, Dall'Aglio, Gianfranco, Versitano, Antonio
Determination of arsenic in food products
Journal: Ind. Conserve
Publ: 75
Pages 284 - 8
Parma, Italy
15. Herrera Barroso Gloria
Alimentos-Bacteriología
Tesis
1955
México, D. F.
16. Hojyo Tomooka Victoria
Alimentos Mexicanos
Tesis
1959
México, D. F.
17. Hojak Walter
Atomic Absorption on food analysis-special techniques,
Publ: American Laboratory,
Aug 74, V6, N8, P10 (9)
Fda, NY.
18. R. Jeess. M. R. S. H. A. I. F. S. T.
Manual de Análisis de Alimentos
Editorial Acribia
232 pp
Zaragoza (España)
20. Linder-Szotyori, Katalin, Eutrofia, Llerena
Determination of biologically active trace elements in
some Hungarian foods by atomic absorption spectrometry
Journal: Elelmiszervizsgalti Kozl
Publ: 74
Pages 329-34
Budapest, Hung.
21. - Martínez Murillo Salvador
Medicina Legal
Edit. Libreria de Medicina
495 pp
1975
México, D. F.

22. Mendoza Rendon Pilar
Alimentos Enlatados-Investigación de Plomo y Arsénico
Tesis
1956
México, D.F.
23. Manolov, K., Stamatova, V., Machev, A.
Determination of tin traces in foods
Journal: Mikrochim, Acta
Publ: 76
Pages: 343-7
Plovdiv, Bulg.
24. Nabrzyski, Michal
Spectrophotometric method for copper and mercury determination
in the same food sample using dithizone and lead diethyldithio-
carbamate
Journal: Anal. Chem.
Publ: 75
Pages: 552-3
Gdansk, Pol.
25. Nakamura, Yukio, Kamiwada, Sachiko
Colorimetric determination of tin by decomposition of
tin-phenylfluorone complex
Journal: Shokuhin Eiseigaku Zasshi
Publ: 73
Pages: 352-6
Fukuoka, Japan
26. Osajima, Yutaka, Sakane, Yasunobu, Akuta, Saburo
Trace Elements in foods. VIII. Simultaneous determination of lead
and arsenic.
Journal: Kyushu Daigaku Nogakubu Gakugei Zasshi
Publ: 75
Pages: 173-8
Fukuoka, Japan.
27. Oudart, N., Guichard, C., Delage, C.
Determination of lead by atomic absorption spectrophotometry
in a toxicological research survey
Journal: Eur. J. Toxicol. Environ, Hyg.
Publ: 76
Pages 69-73
Limoges, Fr.

28. Pizano del Barrio M.Luisa
Alimentos-Valor Energético
Tesis
1932
29. N.Potter
Ciencia de los Alimentos
Edit.Edutex
748 pp.
1973
México,D.F.
30. Sato,Naoki,Tsuruta,Katsuhiko,Kamada,Isao
Determination of dissolved tin in canned foods by atomic
absorption spectrophotometry
Journal: Shokuhin Eiseigaku Zasshi
Publ: 73
Pages 245-8
Hakodate,Japan.
31. Shiraihi, Yoshiko, Kuzuhara, Yoshiaki, Suenaga, Senji
Determination of tin in foods by atomic absorption spectrophotometry
Journal: Shokuhin Eiseigaky Zasshi
Publ: 72
Pages: 97-100
Tokyo, Japan.
32. Skoog A.D. y West M.D.
Análisis Instrumental
Edit.Interamericana
1975
718 pp.
México,D.F.
33. Tsutsumi,Chuichi,Koizumi,Hideo,Yoshikawa,Seiji.
cadmium and copper in foods by simultaneous extraction of the
iodides with methyl isobutyl ketone
Journal: Bunseki Kagaku
Publ: 76
Pages: 150 - 4
Tokyo, Japan.
34. Tusl, Jan
Determination of iodine in foods by the catalytic cerium (IV)/
arsenic (III) reaction after dry ashing
Journal: Chem.Listy
Publ: 76
Pages 533-5
Rajhradice,Czech.

35. Velev, S., Khristodorova, V.
Determination of tin in food products with the use of pyrocatecol violet.
Journal: Vet.-Med.Nauki
Publ: 76
Pages: 72-7
Sofia, Bulg.
36. Watkins, Dawn, Corbyons, Thomas, Bradshaw, John, Winefordner, James
Determination of lead in confection wrappers by atomic absorption spectrometry
Journal: Anal.Chim.Acta
Publ:76
Pages 403-6
Gainesville, Fla.
37. H.Hobart Willard et.al
Métodos Instrumentales de Análisis
Edit. C.E.C.S.A.
1977
964 pp
México, D.F.
38. Woidich, H. Pfannhauser, W.
Determination of arsenic in biological material using flame atomic absorption spectroscopy
Journal: Fresenius" Z.Anal.Chem.
Publ: 75
Pages: 61-6
Vienna, Austria.
39. Woidich, Herbert, Pfannhauser, Werner
Photometric determination of arsenic in biological samples
Journal: Z.Lebensm.-Unters.Forsch.
Publ: 75
Pages: 323-7
Vienna, Austria.