Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación de bromo en aguas

Monteriolo, Susana A.

1944

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

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

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

Cita tipo APA:
Monteriolo, Susana A.. (1944). Determinación de bromo en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0361_Monteriolo.pdf

Cita tipo Chicago:
Monteriolo, Susana A.. "Determinación de bromo en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0361_Monteriolo.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

FCEFN-BA

DETERMINACION DE BROMO EN AGUAS

Trabajo de Tesis presentado por Susana A. Monteriolo, para optar al título de Doctora en Química.

Tesis 361

- 1944 -

FCEN-BA.

Debo manifestar mi agradecimiento al Dr. Rogelio A. Trelles, Jefe de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, quien me facilitó el material necesario para realizar este trabajo y muy especialmente al Doctor Daniel J. Bengolea, bajo cuya dirección ha sido realizado.

FCEFN-BA.

a) REVISION DE LOS METODOS PROPUESTOS PARA LA DETERMINACION DE BROMO EN AGUAS.-

Las obras generalmente adoptadas como guía para el análisis de agua no incluyen, en general, la determinación de bromuros en aguas naturales y de consumo; solamente se encontraron algunas indicaciones sobre investigación cuantitativa de bromuros en aguas minerales y de mar donde las cantidades presentes son mucho mayores.

En los "Standard Methods for the Examination of Water and Sewage", 1936, no figura la investigación de bromuros; tampoco en "Examination of Water (chemical and bacteriological)" - William Mason, 1931.

Ed. Imbeaux"Qualités de l'eau et moyens de correction"(1938) pág. 164 da un método para la determinación de ioduros, bromuros y litio en aguas de mar y minerales y a pesar de la concentración de bromuros relativamente alta con respecto a las aguas que nos interesan trabaja sobre 50 litros de agua. La determinación de Bromuros se hace gravimétricamente precipitando con nitrato de plata y descontando luego el cloro. Este procedimiento no es aplicable a nuestro caso.

Los "Official and tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists". (Editado en Washington, 1935) incluyen un método para la determinación de bromuros en presencia de ioduros en soluciones salinas o agua de mar. El iodo se elimina por oxidación con sulfato férrico y destilación; el residuo se oxida en un aparato especial con ácido crómico y el bromo se arrastra con una corriente de aire siendo recogido sobre solución alcalina de sulfito sódico. Este líquido se concentra, se pasa a otro frasco de reacción y se oxidan nuevamente los bromu-

FCEFN-BA.

ros con ácido crómico recogiendo esta vez el bromo arrastrado sobre una solución de ioduro de potasio, luego se titula el iodo puesto - en libertad con tiosulfato sódico 0.05 N. Este método, que fué desarrollado por W. F. Baughman y W. W. Skinner (U.S. Bureau of Chemistry) es el que figura también en Scott's Standard Methods of Chemical analysis para la determinación de Bromo en aguas minerales.

En los métodos Standard alemanes (Einheitsverfahren des Wasser untersuchung des Vereins Deutscher Chemiker; - Fachgruppe für Wasserchemie) no había sido incluído ningún método - para bromo en aguas, hasta la última edición que se pudo consultar (1).

En nuestro país Bachmann y Pertini han desarrollado y modificado el método de Seaber (1) : utilizan papeles embebidos en solución de fluoresceína al 2 % y secados, exponiéndolos a la acción de los vapores del Br liberados por una solución de ácido crómico y arrastrados por una corriente de aire. La mancha roja asi obtenida (tetrabromofluoresceina) se intensifica exponiéndola a la acción de los vapores de amoníaco obteniéndose una mancha roja - de eosina (sal alcalina de la tetrabromofluoresceina) cuya intensidad se compara con una escala de tipos correspondientes a 0.002 a - 0.040 mg de Br. Con este método los autores encuentran las siguientes cifras : 0 a 0.24 mg/l de Br en aguas superficiales y 0 a 0.8 - mg/l en aguas subterráneas. En casos particulares de aguas muy mineralizadas se llega 78 mg/l (Laguna La Brava, La Rioja) y en aguas - de mar hasta 120 mg/l (Océano Atlántico frente a Mar del Plata).

Se revisaron también los últimos años, a partir de 1937 del Journal of the American Water Works Association, del Journal of the New England Water Works Association y de Industrial and Engineering Chemistry (An. Ed), no encontrando método para la - determinación de Br, en aguas de consumo. En general los trabajos - que figuran se refieren a aguas minerales, agua de mar o de pozos -

FCEFN-BA

de petróleo [2] [3] [4].

Se encontraron varias citas sobre determinaciones de Br en aguas publicadas en J. Applied. Chem. (U.S.S.R.) - que no pudieron ser consultadas por las dificultades actuales para conseguir los últimos años de esa publicación [5].

L. S. Selivanov [6] determinó Br en aguas - de 11 ríos (U.S.S.R.) encontrando valores entre 0.0068 mg/l a - 0.0815 mg/l Br. Determinó también el valor medio de la relación entre Cl_2 : Br_2 : I_2 que es 8600 : 27 : 1. El procedimiento usado es el siguiente : oxida el bromuro con dicromato potásico haciendo pasar una corriente de aire y recogiendo sobre solución al 0.5 % de ioduro de potasio y almidón, luego se titula el iodo puesto en libertad con hiposulfito 0.001 N. El error en este método es de 7 γ utilizando de 4 a 5 litros de agua.

———•———

FCEFN-BA.

b) REVISION DE LOS METODOS GENERALES DE DETERMINACION DE BROMUROS.-

Nuestro objeto al revisar estos métodos es elegir una reacción adecuada y adaptarla al análisis de agua. Para ello tendremos en cuenta que :

a) las cantidades que esperamos encontrar en aguas naturales y de consumo no llegarán a 1 mg/l,

b) estas cantidades pequeñas de bromuros, se hallan en presencia de concentraciones relativamente altas de cloruros, y pequeñas cantidades de ioduros (0 a 0.12 mg/l).

Por consiguiente solo se tomarán en consideración los métodos que permitan el dosaje de cantidades pequeñas de bromuros en presencia de cloruros y ioduros, eligiendo entre ellos al que reúna las condiciones de sensibilidad y especificidad que se requieren.

Los métodos utilizados para la valoración de pequeñas cantidades de bromuros son en su mayor parte volumétricos y colorimétricos; se han encontrado también algunos potenciométricos.

a) Métodos volumétricos la mayor parte de estos métodos se basan en la oxidación de los bromuros a bromo por medio de diversos oxidantes y su separación por arrastre con corriente de aire o destilación, o por disolventes. Otros separan directamente los bromuros por extracción con acetona. La valoración se hará generalmente por iodometría o como sal de plata.

Dentro del primer grupo citado, que es el más numeroso, los oxidantes usados son varios :

1) Oxidación de los bromuros a bromo con ácido crómico : P. L. Hibbard [7] efectúa un detenido estudio del método de Baugh-

mann y Skinner ya citado, modificándolo en algunos aspectos; en esta forma consigue determinar bromo en cantidades que varían de 0,1 a 10 mg. La destrucción de la materia orgánica se hace con peróxido de sodio en un crisol de plata hasta rojo sombra. Luego se oxidan los ioduros con sulfato férrico en medio ácido y se expulsa el iodo por ebullición. La operación siguiente se hace en un aparato especial que consta de un cilindro de reacción conectado a un cilindro de absorción, este último contiene solución de ioduro de potasio y algunas gotas de almidón. Se carga el cilindro de reacción con la solución, se acidifica con ácido sulfúrico 5 N y se agrega ácido crómico; se hace pasar una corriente de aire que arrastra el bromo formado, el iodo liberado en el cilindro de absorción es titulado con hiposulfito que cae gota a gota, a medida que va apareciendo. En este método los cloruros no interfieren, mientras la relación sea de 50 mg Cl_2 para 25 mg Br; cuando la proporción de cloruros es mayor se los separa en una primera operación utilizando como líquido de absorción para el bromo una solución alcalina de tiosulfato sódico. Este líquido es luego concentrado e introducido en el cilindro de reacción.

Este procedimiento de oxidación fué usado en nuestro país por Bachmann y Pertini en el trabajo citado [1] para el análisis de aguas combinándolo con un método colorimétrico.

Leipert y Watzlawek [8] utilizan el ácido sulfocrómico para oxidar el cloro y el bromo, es un aparato especial; el método permite el dosaje de mínimas cantidades de bromo en líquidos biológicos. Se oxida la materia orgánica en aparato cerrado por medio de ácido sulfocrómico en presencia de sulfato de plata. El cloro y bromo que se desprenden se fijan por soda; el hipoclorito formado durante la operación oxida el bromo a bromato, se destruye el exceso de hipoclorito con formiato y se titula el bromato iodométricamente.

Geddes y Lehberg [9] aplican en harinas la

oxidación con mezcla sulfocrómica, arrastrando con una corriente de aire y recibiendo el Br, sobre ioduro de potasio. La solución absorbente se titula luego con hiposulfito N/1000.

Un proceso similar es llevado por Bobtelsky y Rossienskaja - Rossienskaja (10) pero regulando exactamente las condiciones de temperatura y concentración de manera de anular la reactividad de los iones cloruro y realizar cuantitativamente la oxidación de bromuros por la mezcla sulfocrómica.

2) Oxidación de bromuros por el permanganato potásico : Hartner (11) elabora un método basado en el siguiente principio : el permanganato de potasio en frío oxida los bromuros sin alterar los cloruros. El bromo formado es arrastrado por una corriente gaseosa a una solución de ioduro de potasio y el iodo liberado es titulado por hiposulfito.

La oxidación se hace en condiciones especiales; la solución problema se satura con sulfato de sodio, acidifica con ácido fosfórico y adiciona con sulfato manganoso y permanganato de potasio, estos últimos en concentraciones óptimas para evitar el desprendimiento de cloro de los cloruros presentes. La influencia reguladora del potencial de oxidación del permanganato potásico por el sulfato manganoso para evitar la oxidación de los cloruros ha sido establecida por Orlow y colaboradores (1) .

Edwards, Nanjs y Parkes (12) utilizan para la oxidación permanganato de potasio y ácido fosfórico diluído. Voller (13) oxida con permanganato potásico y ácido sulfúrico absorbiendo el Bromo y cloro liberados en una solución de hidróxido de sodio. Este líquido de absorción se calienta en un crisol a alrededor de 50°C en presencia de soda cáustica y sulfato de sodio cristalizado con el objeto de completar la oxidación a bromato. Con este mismo objeto se agrega luego unos cristales de ácido bórico y se calienta a 90°C. El exceso de hipoclorito se elimina con agua oxigena

da y finalmente se descompone el resto de agua oxigenada por calentamiento en medio alcalino. El bromato obtenido se titula por iodometría.

3) Oxidación de bromuros por el agua de cloro.

El método de Van der Meulen [14] para el dosaje iodométrico de bromuros, que luego ha sido objeto de modificaciones [16], transforma los bromuros en bromatos por medio de una solución de hipoclorito de sodio o de potasio acidificada por ácido bórico, trabajando a 80° - 90°C., Una vez terminada la oxidación se descompone el exceso de hipoclorito con agua oxigenada, (esta descomposición se acelera por el agregado de algunas gotas de ácido ósmico) o con formiato de sodio o de potasio a ebullición. El bromato formado se titula por iodometría. Este método que no requiere arrastre por corriente de aire, fué aplicado por F. P. Zorkine [15] para la determinación de bromo en presencia de grandes cantidades de cloruros y por Kolthoff y Yutzy [16], con algunas modificaciones.

La aplicación de este método de Van der Meulen a la determinación de bromuros en soluciones salinas presenta dificultades cuando se está en presencia de concentraciones altas de calcio y magnesio. Este inconveniente fué salvado por Willard y Heyn [17] ajustando el pH de la solución oxidante de hipoclorito mediante buffers de acético-acetato entre 6.0 y 6.5.

En el método de Sazabo [18] también se titula iodométricamente el bromo al estado de bromato, considerando que en las aguas minerales el bromo se encuentra en cantidades tan pequeñas que si se dosara al estado monovalente se cometería un error muy grande.

El procedimiento es sencillo : se oxidan los bromuros con un fuerte exceso de cloro, en medio alcalino, evaporando a seco con una llama pequeña. Para eliminar del residuo el -

resto de cloro se hace actuar durante unos minutos una solución al 5 % de fenol que absorbe el cloro; se acidula por ácido sulfúrico, se agrega solución de ioduro de potasio y se titula el iodo con - tiosulfato 0.01 N.

El mismo autor modifica más tarde la técnica de la operación con el objeto de aumentar su sensibilidad [19].

Di Stefano [20] aplica un método semejante al análisis de bromo en aguas minerales y consigue dosar 0.100 g/l de bromo en presencia de 130 g/l de cloruro de sodio y 0.08 g/l de ioduro de sodio. El iodo se elimina por oxidación con ácido nitroso y extracción en sulfuro de carbono. Se eliminan las últimas trazas de sulfuro de carbono, se alcaliniza con carbonato potásico y se agrega agua de cloro. Se elimina el resto de cloro por evaporación y se titula por iodometría el bromato obtenido.

Otros métodos similares se proponen para el dosaje de mínimas cantidades de bromuros en presencia de cloruros [21] y para el dosaje de bromuro en tejidos y líquidos biológicos [22].

4) Oxidación por el agua oxigenada. Winnek y Smith [23] desarrollan el método de Dixon, - oxidación de bromuros a bromatos - por el agua oxigenada y dosaje posterior de los bromatos por iodometría - aplicándolo a la valoración de bromo en sustancias biológicas.

Salvatori [24] efectúa determinaciones de - bromo en sangre y órganos utilizando agua oxigenada en medio ácido como oxidante; el bromo puesto en libertad se extrae con cloroformo y se titula iodométricamente en solución clorofórmica. Este método no se puede aplicar en concentraciones por debajo de 0.010 a 0.050 mg de bromo para 5 cm^3 porque a esas concentraciones el agua oxigenada es incapaz de desplazar el bromo de los bromuros.

En lo que respecta al segundo grupo citado (separación directa al estado de bromuros por extracción con acetona) dos métodos propuestos por Bellucci [25] para el dosaje de bromuros en presencia de ioduros y cloruros y bromuros en sangre y en tejidos animales respectivamente. El bromuro aislado en solución acetónica se titula por el método de Volhard con solución N/100 de nitrato de plata.

Por último un método volumétrico debido a Skhodtsev [26] cuyo principio es el siguiente : en soluciones clorhídricas el agua de cloro en presencia de cianuros transforma cuantitativamente los iones bromo en bromuro de cianógeno. Se elimina las últimas trazas de cloro por burbujeo de aire, se agrega ioduro de potasio que se deja reaccionar 20 minutos en la oscuridad y luego se titula el iodo. Se debe hacer un ensayo en blanco para excluir la influencia de reacciones secundarias. Los cloruros no interfieren.

Este método ha sido aplicado al análisis de agua por Kondyrev [5] llevándolo a cabo en un aparato cerrado, pero esta publicación no pudo ser consultada por las dificultades ya expuestas.

b) Métodos potenciométricos. El método de Tchirkov [27] para el dosaje de bromo en presencia de cloruros de potasio, sodio y magnesio da una seguridad del 2 %. Se opera con una solución de hipoclorito cuya concentración es función de la cantidad de bromo a titular, se acidifica con clorhídrico y se titula potenciométricamente. Este método fué corregido en parte por Afanas'ev, Portnov y Chepelkin [28], pero aún asi presenta una serie de restricciones en lo que respecta a su posible aplicación al análisis de agua ya que deben existir en proporciones determinadas el bromo y el cloruro de magnesio para que los resultados sean buenos.

Vladimirov y Epstein [29] aplican un método electrométrico a la valoración de bromo en sangre y tejidos orgánicos; la sensibilidad de este método es de 0.25 mg de bromo en 5 g de tejido. Los bromuros se obtienen en solución acetónica, se evaporan lentamente a baño maría y se toma el residuo con una solución de nitrato de bario (este compuesto aumenta la precisión de la titulación electrométrica del bromo, impidiendo la absorción de los iones halógenos sobre los halogenuros de plata). Se trabaja con un electrodo de plata y uno de referencia de quinhidrona ambos reunidos por un puente de nitrato de sodio. La valoración se hace con una solución $^{N}/100$ de nitrato de plata.

c) Métodos colorimétricos. Estos métodos son muy numerosos y apropiados para nuestro propósito por su sensibilidad y especificidad. Nos limitaremos aqui a citar los más importantes, dejando para mas adelante la discusión de las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

Tenemos un primer procedimiento en la determinación del color rojo que se obtiene poniendo el bromo en libertad con agua de cloro, ya sea directamente o por extracción con disolventes.

Vinogradov [30] sustituye el agua de cloro por el bromato de potasio, el bromo liberado se extrae con tetracloruro de carbono y se compara con tipos preparados con cantidades conocidas.

La clásica reacción de Denigès - Chelle [31] se basa en la formación de un derivado bromado de la fuchsina previamente decolorada por el ácido sulfúrico. Este compuesto da una coloración rosada que se puede extraer con cloroformo y comparar con tipos previamente preparados.

Esta reacción fué estudiada detenidamente por Frezouls [32] quien modificó el procedimiento de oxidación sustituyendo el ácido sulfocrómico por ácido persulfúrico, obteniendo una mayor simplicidad en la reacción. En presencia de cloro la reacción -

es distinta : en un primer momento aparece la coloración rosada debida al derivado bromado, esta coloración se intensifica, vira al salmón y luego al amarillo (derivado bromado). Por lo tanto, cuando aparece un tinte amarillento se debe agregar 1 - gota de hiposulfito $^{N}/100$ que detiene la reacción e impide la formación del derivado clorado. La temperatura óptima está entre 15 y 25°C. En trabajos de precisión se disuelve el derivado bromado en alcohol conteniendo 5 % de ácido sulfúrico, se - filtra y compara en un colorímetro.

La reacción de Denigès - Chelle ha sido empleada en un cierto número de métodos (33), (34), (35). Indovina (36) la aplica al dosaje de bromo en sangre, efectuando la extracción del derivado bromado con alcohol isoamílico, esta solución se compara en un microcolorímetro de Hellige. Albizatti la utiliza para la - determinación de bromato de potasio en la harina de trigo y en productos a base de harina (37).

La introducción de cuatro átomos de bromo en la molécula de - fluoresceína da lugar a la formación de tetrabromofluoresceína cuya sales alcalinas constituyen la eosina, por consiguiente, el color amarillo verdoso de la solución pasa a rojo. Esta - reacción, preconizada por primera vez por Swarts (38) y luego Baubigny (39) ha sido utilizada en gran número de métodos.

Hahn (40) en su trabajo sobre disminución del bromo contenido en la sangre en la locura maniática depresiva, se encuentra - con el problema de determinar algunos microgramos de bromo en presencia de un exceso de cloruros en la relación de 1:1000. - Para esto utiliza la reacción de fijación de bromo sobre la - fluoresceína poniendo a punto una nueva técnica que consiste - en desplazar el bromo de los bromuros por acción de la cloramina T a pH 5.5 a 5.6. El Bromo se fija sobre la fluoresceína, - se bloquea la reacción con hiposulfito y se dosa colorimétrica

mente la coloración roja obtenida.

La técnica a seguir es la siguiente : se agrega a la solución a examinar (1 ml) una gota de fluoresceína, tres gotas de solución buffer acético-acetato pH 5.5 a 5.6, y una gota de cloramina T. Se agita y deja reaccionar durante un minuto o minuto y medio. Se detiene la reacción con una gota de solución de hiposulfito sódico alcalino; el cambio de color, viraje de verde a rosa, permite reconocer 0.002 mg de bromo, en presencia de mayores cantidades se agregarán dosis mayores de fluoresceína. Así se llega a determinar de manera precisa el contenido en bromo de una solución comparándola con soluciones que contienen cantidades conocidas de bromo.

Labat (41) utiliza esta reacción para la determinación de bromo en tejidos animales efectuando la oxidación con mezcla sulfocrómica.

Grant (42) consigue aumentar la sensibilidad de la reacción por el empleo de la luz ultravioleta para el examen de las fluorescencias obtenidas : la fluoresceína da una coloración pardo oscura mientras que la eosina aparece amarillo oro. Se puede así valorar 0.0012 mg de bromo con la misma facilidad que 0.007 mg operando a la luz ordinaria.

Otra variación, es hacer actuar los vapores de bromo sobre un papel embebido en el reactivo y secado, se obtiene así una mancha roja que se intensifica con amoníaco. Este procedimiento es el utilizado por Baubigny en el trabajo ya citado.

Seaber (43) usó este método para la determinación de Bromo en materiales averiados por agua de mar utilizando un aparato sencillo que consta de un frasco lavador en el cual se introduce la solución problema y el oxidante (CrO_3), haciendo burbujear una corriente de aire que arrastra el Bromo puesto en libertad. El tubo de desprendimiento del frasco lleva dos tapones de goma

perforados entre los cuales, con una pinza, se sostiene el papel de filtro previamente embebido en solución de fluoresceína y secado. La mancha roja obtenida se intensifica revelándola con amoníaco.

Esta técnica y el procedimiento de oxidación de bromuros a bromo usado por Hibbard en su método colorimétrico ya expuesto, han servido de base a Bachmann y Pertini para su trabajo de determinación de bromo en aguas potables. El aparato original de Seaber es modificado en varios aspectos, se estudian las interferencias encontrándose que cantidades hasta 400 mg/l de cloruros en el agua no molestan la determinación, tampoco ioduros, nitratos, iodatos y fluoruros en las cantidades que se hallan presentes en estas aguas. Se estudia asimismo la concentración de oxidante y la influencia del tiempo, la temperatura y el tipo de papel de filtro que conviene utilizar.

Llegamos por último, a los métodos que utilizan como reactivo el rojo fenol o fenolsulfonftaleína, propuesto por Stenger y Kolthoff [44]. El principio del método es el siguiente : el rojo fenol reacciona con hipobromito en solución débilmente alcalina formando un indicador del tipo del bromo fenol que cambia de amarillo a azul violeta entre pH 3.2 a 4.6.

En ausencia de bromo, muy pequeñas cantidades de rojo de clorofenol (dicloro fenolsunfonftaleína) se pueden formar. Este indicador vira del amarillo al azul entre pH 5 y 6.6. Por consiguiente efectuando la comparación colorimétrica a pH 5 a 5.4 todo el rojo fenol no transformado y cualquier traza de cloro fenol permanecen en su forma amarilla mientras que el compuesto bromado se presenta en su forma violeta.

La oxidación de los bromuros se hace a pH 8.8 con hipoclorito de calcio utilizando un buffer de bórax, luego se lleva el pH a 5 a 5.4 (buffer acetato pH = 5.4) para efectuar la comparación colorimétrica. En este método interfieren los agentes reductores y -

los ioduros, que reaccionan como los bromuros. Los primeros se eliminan por calcinación y los segundos por ebullición con ácido nitroso.

Balatre [45] estudia detenidamente esta reacción y la adopta para el dosaje del bromo mineralizado en sangre, modificándola en algunos aspectos : la oxidación la efectúa directamente a pH - 5.0 a 5.4 con cloramina y la comparación colorimétrica con tipos preparados con cantidades conocidas de bromo es sustituída por una lectura del coeficiente de extinción en el fotómetro de Pullfrich. La intensidad de la coloración sigue la ley de Lamber Beer y bajo 20 mm de espesor el coeficiente de extinción para 10 γ de bromo es de 0.31.

Estos dos métodos serán tratados con más detalles más adelante. La reacción de Stenger y Kolthoff con la modificación de Balatre, ha sido aplicada en nuestro país por Viggiano y Cattáneo [46] a la investigación del agregado de bromato de potasio en la elaboración del pan.

———•———

Se trata ahora de seleccionar, entre los métodos expuestos, uno que reúna las condiciones necesarias para ser aplicado al análisis de agua : sensible, específico y sencillo en su técnica.

Los métodos volumétricos que hemos visto tienen en general el inconveniente de su falta de especificidad, lo cual implica una separación del bromo por extracción con disolventes o por arrastre con corriente de aire en aparatos especiales; algunos de ellos han sido aplicados al análisis de aguas minerales pero no son tan sensibles como para ser aplicados a aguas potables salvo que se trabaje con grandes cantidades de muestra, que es lo que queremos evitar.

El método potenciométrico de Tchirkov tiene como ya se anotó, una serie de restricciones en las proporciones relativas de bromuros y cloruros de magnesio presentes y en cuanto al de Vladimirov y Epstein, requiere una extracción previa en acetona, llevar a sequedad y disolver los bromuros en solución de nitrato de bario, además de ser poco sensible.

Llegamos así a los colorimétricos que, en principio, nos parecen ser los mas apropiados para nuestro objeto ya que unen a su mayor especificidad una gran sensibilidad.

La reacción de Denigès - Chelle (formación de un derivado bromado de la fuchsina previamente decolorada por ácido sulfúrico) tiene el inconveniente de ser bastante irregular en sus resultados, esta observación fué hecha por Frezouls [32] y posteriormente por Balatre [45]. Estas anomalías son explicadas por estos autores : "el cuerpo coloreado obtenido da, ya sea en agua o cloroformo, no una solución sino una pseudo-solución, por consiguiente para obtener coloraciones comparables es necesario obtener una pseudo-solución clorofórmica de micelas de dimensiones casi idénticas, lo cual exige una técnica muy rigurosa y asi y todo es

difícil obtener resultados constantes".

Cattáneo y Viggiano [46] desechan la reacción de Denigès - Chelle "por haber observado inconstancia en los datos obtenidos" aún aplicando un método riguroso de eliminación de materia orgánica.

La reacción de formación de eosina a partir de la fluoresceína fué también probada por Balatre en el trabajo ya citado; en principio la considera superior a la de Denigès - Chelle, pero no consigue tampoco obtener con ella resultados precisos. Como resultado de una serie de estudios experimentales explica esas irregularidades en esta forma, "la coloración final obtenida es en realidad una especie de equilibrio entre un cierto número de reacciones : no solamente el bromo desplazado por la cloramina se fija sobre la fluoresceína, hay también formación de un derivado clorado de la fluoresceína derivado, según parece, rojo (y no verde amarillento como se indica en obras clásicas) que da por consiguiente un color apreciable en el testigo; hay, por otra parte, una acción destructiva de la cloramina que se ejerce a la vez sobre la fluoresceína, sobre la eosina formada y sobre el derivado clorado de la fluoresceína.

Por otra parte la cantidad de eosina formada corresponde, como máximo, a menos del 50 % del Bromo puesto en experiencia, se explica así que la aproximación dada por este método es solo del orden de 20 %, que sin embargo puede ser suficiente para ciertos trabajos" [45].

Esto nos lleva a la reacción de Kolthoff y Stenger, como ya se indicó en esta reacción se obtiene un derivado bromado del rojo fenol; la tetrabromofenolsulfonftaleína. Este indicador (rojo fenol) tiene las siguientes ventajas sobre la fluoresceína : a) sirve de indicador en el ajuste del pH del líquido (en la técnica de Kolthoff), b) el cambio de color es más pronunciado y

c) cantidades de bromo de 0.001 a 0.018 mg se pueden determinar con mas seguridad.

En esta reacción no interfieren los cloruros en cualquier proporción, lo cual es muy importante en nuestro caso. Los ioduros deben ser eliminados, lo mismo los agentes reductores.

Utilizaremos la técnica de Balatre quien realiza directamente la oxidación al pH de reacción. Las ventajas de este método son las siguientes : el testigo es prácticamente nulo (se mide la coloración obtenida en el fotómetro de Pullfrich) y la cloramina, en las condiciones de reacción no tiene acción apreciable de destrucción sobre los productos coloreados contenidos en la solución.

———•———

c) METODO DE STENGER Y KOLTHOFF

Reacción. Los bromuros son oxidados por el hipoclorito de calcio - 0.01 N a pH 8.7 a 8.8 (buffer bórax), y se fijan sobre el rojo fenol (fenolsulfonftaleína) dando tetrabromofenolsulfonftaleína. Se - lleva el pH a 5.0 - 5.4 y se efectúa la comparación : a este pH el derivado bromado está en su forma azul mientras que el rojo fenol - sin transformar permanece en su forma amarilla, por consiguiente la intensidad de la coloración azul depende de la concentración de bromo.

En presencia de cloro se forman muy pequeñas cantidades de rojo de clorofenol (diclorofenolsulfonftaleína) que al pH de comparación también está en su forma amarilla y por lo tanto no interfiere en la lectura. Resumiendo :

Colorantes	Cambio de color	Intervalo de viraje
fenolsulfonftaleína o rojo fenol	amarillo a rojo	6.4 a 8.0
tetrabromofenolsulfonftaleína o azul de bromo fenol	amarillo a azul violeta	3.2 a 4.6
diclorofenolsulfonftaleína o rojo de clorofenol	amarillo a rojo	5.0 a 6.6

Técnica. Para cantidades de bromuros comprendidas entre 0 y 4 microgramos se agrega a 1 ml de la muestra 0.05 ml de rojo fenol (10 mg del producto comercial disueltos en 1 ml de soda 0.1 N y llevado a 100 ml con agua destilada) y 0.2 ml de una solución de bórax saturada a 25°C. Se introduce enseguida en la mezcla 0.2 ml de una solución 0.01 N de hipoclorito y se deja reposar exactamente cuatro minutos agitando de tanto en tanto. Se agrega 0.05 ml de solución - 0.1 N de arsenito de sodio, y 0.2 ml de una solución que contiene - 30 ml de ácido acético glacial y 68 g de acetato de sodio por litro.

Se obtiene una coloración amarilla para menos de 0.001 mg de bromuro, roja para 0.0015 a 0.002 mg y azul violeta para más de 0.0025 mg; se compara el color obtenido con soluciones patrones. Este procedimiento permite dosar los bromuros con una precisión del orden de 15 a 20 %.

Para 0.003 a 0.018 mg de bromo se emplea el mismo procedimiento con las cantidades siguientes de reactivos : 10 ml de muestra, 0.2 ml de rojo fenol, 2 ml de solución de bórax, 0.2 ml de hipoclorito 0.1 N, 0.5 ml de la solución de arsenito y 1.5 ml de buffer acetato. Así se obtiene una precisión del orden del 10 %.

Los agentes reductores inclusive las sales de amonio, interfieren. Se los elimina por evaporación de la solución alcalina de la muestra y calcinación del residuo. Los ioduros reaccionan de la misma manera que los bromuros; se los elimina por ebullición con nitrito sódico en solución ácida diluída.

——•——

d) MODIFICACION DE BALATRE AL METODO DE STENGER Y KOLTHOFF

Reacción. Los bromuros se oxidan por acción de la cloramina T a pH 5 a 5.4 (buffer acetato) y el bromo se fija sobre rojo fenol dando la tetrabromofenolsulfonftaleína, de color azul violeta al pH de reacción. El derivado clorado vira según Stenger y Kolthoff de 5 a 6.6.

Se utilizarán los siguientes reactivos

a) Solución de Rojo fenol	Rojo fenol.....	33	mg
	Soda 0.1 N.....	3	ml
	Agua destilada c s p	100	ml

1 ml de esta solución puede fijar teóricamente alrededor de 0.300 mg de Br.

b) Solución buffer pH = 5.0	Soda 1 N.....	500	ml
	Acido acético 1 N...	650	ml
c) Solución tampon-colorante	Solución rojo fenol.	25	ml
	Solución tampon c s p	500	ml

2 ml pueden fijar teóricamente 0.030 mg de Bromo.

d) Solución de cloramina $^{N}/200$

Sal de sodio del ácido paratoluenesulfamida monoclorado $^{P.M}/281.6$ o sea 0.07 por 100. La conservación de esta solución es muy irregular conviene vigilar su título iodométricamente.

e) Solución 0.1 N de tiosulfato sódico

Técnica : Se toman 5 ml de solución conteniendo 0.005 a 0.010 mg de bromo y se agregan 2 ml de solución buffer de colorante. Se mide aparte, en un pequeño tubo de ensayo, 2 ml solución $^{N}/200$ de cloramina, se echa de un golpe el contenido del tubo de ensayo sobre la solución y se agita. Después de 15 segundos se bloquea la

reacción con 3 a 4 gotas de tiosulfato sódico 0.1 N. Se trasvasa a un tubo graduado de 10 ml, se lava con algunas gotas de agua destilada y se completa el volumen a 10 ml.

Se mide la coloración obtenida con el fotómetro de Pullfrich con filtro espectral S 57 (λ medio 5720 Å). - Bajo 20 mm de espesor el coeficiente de extinción es de 0.31 para 0.010 mg de bromo (o sea una absorción del 51 % de la luz emitida). La intensidad de la coloración sigue la ley de Lambert-Beer. En estas condiciones se obtiene un error inferior al 5 %. Si no se dispone de fotómetro se puede comparar el color obtenido con el de - 0.001 mg testigo, la precisión es ahora la de un análisis colorimétrico.

———•———

PARTE EXPERIMENTAL

a) Reacción de Stenger y Kolthoff modificada por Balatre. Tiempo de reacción. Naturaleza del derivado clorado.

La técnica que hemos adoptado para la reacción es la siguiente : en un tubo de ensayo de 20 mm de diámetro por aproximadamente 18 cm de alto, aforado a 25 ml, se coloca un volumen de la muestra no mayor de 15 cm^3, se agrega la cantidad de ácido acético $^N/1$ necesaria para llevar el pH a cerca de 5.0 y 2 ml de solución buffer de colorante. Se completa el volumen a 25 ml con agua destilada sobre vidrio. Se agrega de golpe (soplando con pipeta de orificio ancho) 2 ml de solución $^N/200$ de cloramina T, se agita enérgicamente y se detiene la reacción a los 30 segundos con 3 a 4 gotas de solución de tiosulfato sódico al 10 %. Se mide la coloración obtenida en el fotómetro de Pullfrich, empleando cubetas de 30 mm de espesor y filtro espectral S 57. Las lecturas se hacen con respecto al agua destilada, colocando en una cubeta agua destilada y en la otra el líquido de reacción; en cada caso se hacen 5 lecturas tomando el valor medio.

Reactivos.

a) Solución patrón de bromuro de potasio : 1 ml = 1 mg Br^-.
b) Solución diluída de bromuro de potasio : 1 ml = 0.010 mg Br^-.
c) Acido acético $^N/1$.
d) Solución buffer de colorante : pH = 5.4.

1) 88 ml de HONa (libre de CO_3Na_2) por cada 100 ml solución 1 N de CH_3COOH pH = 5.4.

2) Pesar 15 mg de rojo fenol, disolver en 3 ml de HONa $^N/10$ y aproximadamente 20 ml de agua destilada. Completar el volumen a 1 litro con la solución 1).

1 ml = 0.015 mg de rojo fenol.

e) Solución $^{N}/200$ de cloramina T : disolver 0.705 g en 1000 ml agua y standardizar por tratamiento de 25 ml con 5 ml de ácido clorhídrico 2 N y 10 ml de ioduro de potasio al 10 %. Titular el iodo liberado con tiosulfato sódico $^{N}/10$ (47). El título de esta solución ~~será controlada periódicamente~~ puesto que no es muy estable.

Construcción de la curva de titulación.

La coloración obtenida en esta reacción sigue la ley de Lambert-Beer (trabajando entre 0 y 0.020 mg de bromo) según Balatre. Para comprobar esta afirmación efectuamos la representación gráfica de las extinciones obtenidas con cantidades crecientes de Bromo en función de dichas cantidades.

Si llamamos :

I_t : intensidad de la luz trasmitida

c = concentración de bromo puesto en reacción

I_o : intensidad de la luz incidente

l : espesor de la capa absorbente en cm

e : base de los logaritmos naturales

k : índice o coeficiente de absorción

La ley de Lambert-Beer expresa :

$$I_t = I_o . e^{-k.c.l} = I_o \, 10^{-0.4343 \, k.c.l}$$

el valor 0.4343 x k es una constante que llamaremos ε (coeficiente de extinción)

$$I_t = I_o . 10^{-\varepsilon . c . l} \qquad (1)$$

$$\frac{I_t}{I_o} = 10^{-\varepsilon . c . l} \qquad \therefore \qquad -\lg \frac{I_t}{I_o} = \varepsilon c . l$$

Se llama :

$$\frac{I_t}{I_o} = T = \text{transparencia}$$

y

$$-\lg \frac{I_t}{I_o} = \lg \frac{I_o}{I_t} \quad : E : \text{extinción}$$

por lo tanto la ley se puede expresar :

$$E = \varepsilon . c . l \qquad (2)$$

y llamando : coeficiente de extinción (para 1 cm de espesor) $= \frac{E}{l} = E_h$, queda

$$E_h = \varepsilon . c . \qquad (3)$$

Cuando la concentración se hace igual a uno se llega finalmente a la definición del coeficiente de extinción específico ε_o que es el coeficiente de extinción de una solución que contiene la unidad de peso (expresada en gramos o miligramos) en el volumen de líquido usado.

De la fórmula 3 se deduce que : si la reacción sigue la ley de Lambert-Beer, la representación gráfica de los coeficientes de extinción en función de las concentraciones respectivas será una recta que pase por el eje de ordenadas (E_h = 0 para c = 0) y cuya inclinación estará dada por el valor ε.

Se preparan 13 tubos con cantidades crecientes de bromuros, de 0.0025 en 0.0025 mg acidificando cada uno de ellos con la cantidad de ácido acético necesaria para obtener, luego de agregados los 2 ml de solución buffer de colorante y llevado a 25 ml, un pH entre 5.0 y 5.4.

La cantidad de ácido a agregar se determinó controlando el pH con un potenciómetro a válvula termoiónica con - electrodo de vidrio (¹). (Todas las determinaciones de pH que figuran en este trabajo se efectuaron utilizando este sistema).

2 ml colorante + 0.2 ml ácido acético 1 N.... a 25 ml pH = 5.20
2 ml colorante + 0.3 ml ácido acético 1 N.... a 25 ml pH = 5.15
2 ml colorante + 0.4 ml ácido acético 1 N.... a 25 ml pH = 5.10
2 ml colorante + 0.6 ml ácido acético 1 N.... a 25 ml pH = 5.00

Por lo tanto la cantidad de ácido a agregar estará comprendida entre 0.2 y 0.6 ml. Trabajamos agregando 0.5 ml (pH = 5.0).

Se efectúa la reacción agregando 2 ml de solución cloramina agitando enérgicamente, y al cabo de 30 segundos se detuvo la reacción con 3 o 4 gotas de tiosulfato 10 %.

Se obtiene una escala neta del amarillo al azul que permite efectuar fácilmente lecturas a simple vista, hasta 0.020 mg de bromuros, con diferencias bien marcadas entre 2 tipos sucesivos; pasado este límite las coloraciones son aproximadamente constantes.

Reproducimos en el Cuadro 1 los valores de las transparencias obtenidas.

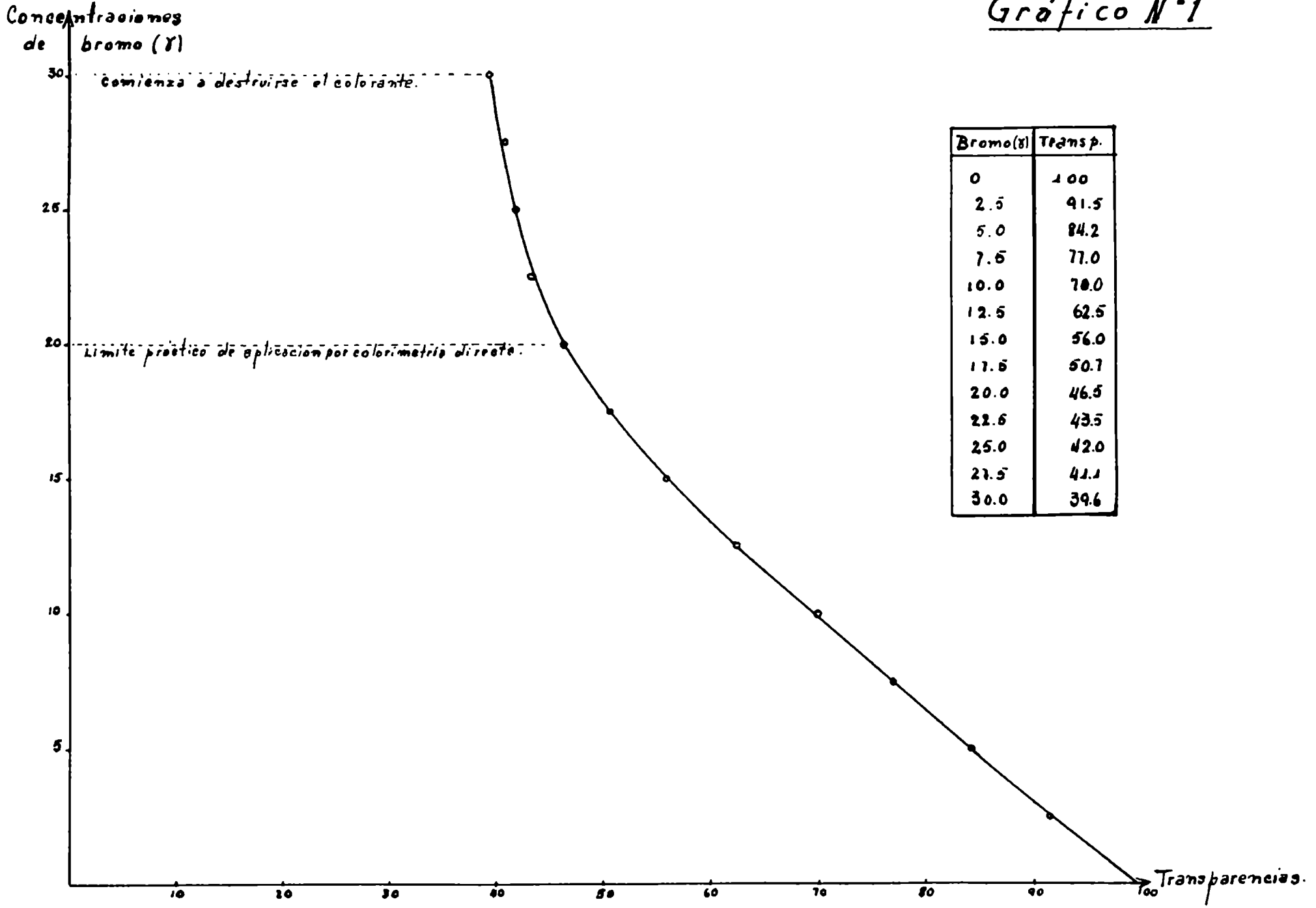
(¹).- Bengolea D. y González Poccard A.- Boletín O.S.N. 36 : 604 Junio de 1940.-

- CUADRO 1 -

Cantidad de bromo presente mg	Transparencia %	Extinción E	Coeficiente de extinción $E_h = \frac{E}{l}$
0.0000	100	0	0
0.0025	91.5	0.038	0.013
0.0050	84.2	0.075	0.025
0.0075	77	0.114	0.038
0.0100	70	0.155	0.052
0.0125	62.5	0.204	0.068
0.0150	56	0.252	0.084
0.0175	50.7	0.295	0.098
0.0200	46.5	0.333	0.111
0.0225	43.5	0.362	0.121
0.0250	42	0.377	0.126
0.0275	41.1	0.386	0.129
0.0300	39.6	0.402	0.134

Estos valores han sido representados en los gráficos 1 y 2 respectivamente. En el gráfico 1 figuran las transparencias en función de las concentraciones; se observa que con concentraciones mayores de 0.020 mg las diferencias entre las transparencias respectivas son muy pequeñas, lo cual dificulta las lecturas en esa parte de la curva. Construímos la curva hasta 0.030 mg ya que a concentraciones más altas el indicador formado es destruído según Stenger y Kolthoff. Este gráfico 1 es el que usaremos en el transcurso del presente trabajo para efectuar todas las lecturas; la curva fué repetida, como control, cada vez que se

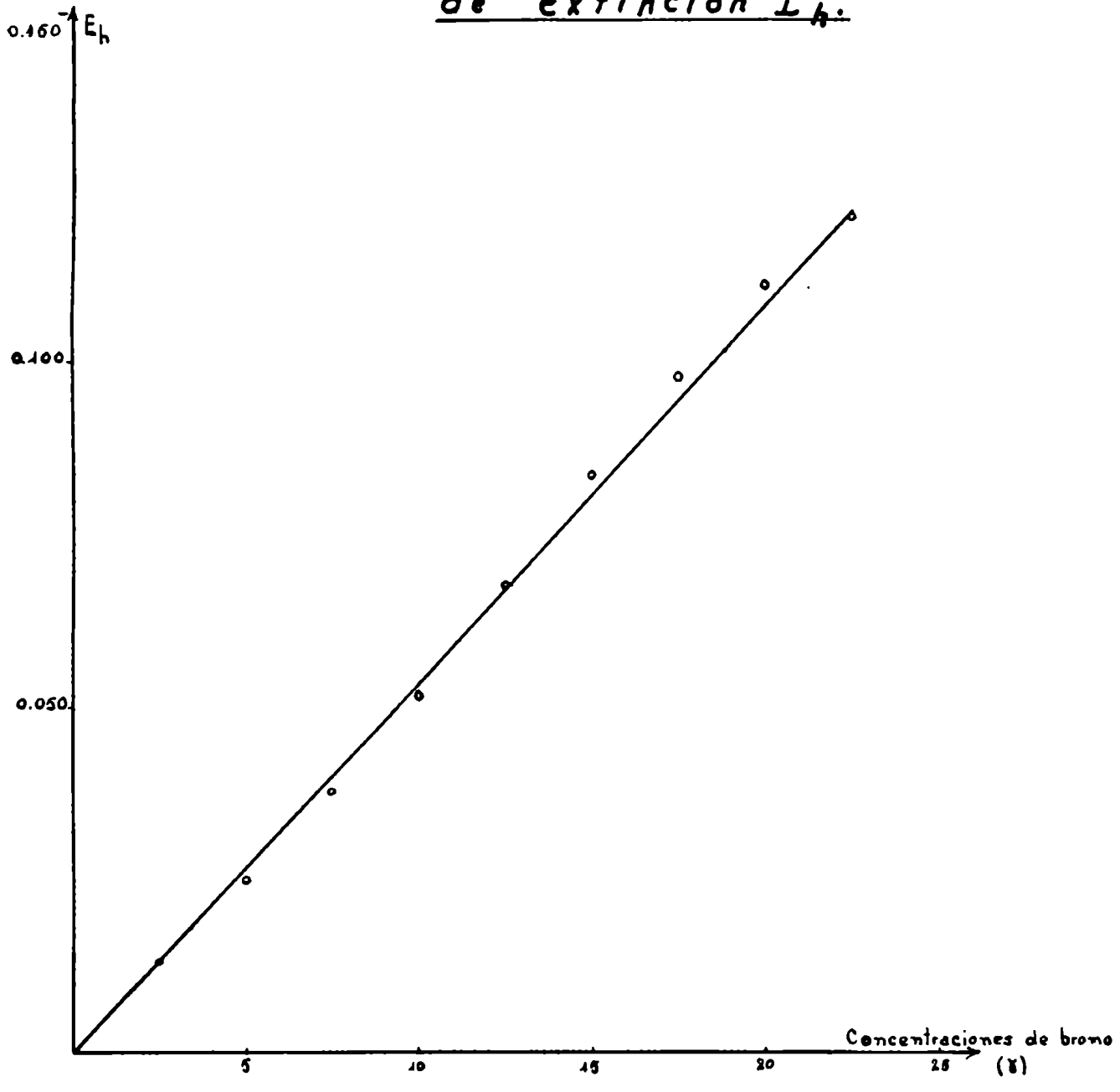
Gráfico N°1



Bromo (γ)	Transp.
0	100
2.5	91.5
5.0	84.2
7.5	77.0
10.0	70.0
12.5	62.5
15.0	56.0
17.5	50.7
20.0	46.5
22.5	43.5
25.0	42.0
27.5	41.1
30.0	39.6

Gráfico N° 2

Representación de los coeficientes de extinción E_h.



renovaron las soluciones reactivos obteniendo siempre prácticamente los mismos valores.

En el gráfico Nº 2 se han representado los coeficientes de extinción E_h en función de las concentraciones : - los puntos obtenidos están prácticamente sobre una línea recta ya - que las desviaciones que se observan se pueden considerar comprendidas dentro del error experimental. Con esto hemos comprobado que la reacción sigue - entre concentraciones de 0 a 0.020 mg - la ley de Lambert-Beer; por consiguiente solo es necesario, para obtener la - curva de extinciones en función de las concentraciones, determinar un solo punto.

Tiempo de reacción.

En la técnica de Balatre se detiene la reacción a los 15 segundos, es interesante comprobar hasta donde es necesario un control tan estricto del tiempo de reacción.

Para ello se efectuó un primer ensayo, trabajando con tipos que contienen 0.010 mg de bromo cada uno y deteniendo la reacción a distintos tiempos.

Medir en cada tubo de reacción 1 ml de solución de bromuro de potasio (1 ml = 0.010 mg), agregar 0.6 ml ácido acético $^{N}/1$, 2 ml de solución buffer de colorante y llevar a 25 ml con agua destilada sobre vidrio. Oxidar con 2 ml de solución - $^{N}/200$ de cloramina, deteniendo la reacción con 3 gotas de tiosulfato sódico a distintos tiempos.

- CUADRO 2 -

Br^- agregados mg	Tiempo de reacción	Transparencia obtenida %	Br^- leído mg	Error %
0.010	0 min. 15 seg.	70	0.010	0
0.010	0 min. 30 seg.	70	0.010	0
0.010	0 min. 45 seg.	69.9	0.010	0
0.010	1 min. 0 seg.	69.5	0.0101	0
0.010	1 min. 15 seg.	70.1	0.010	0
0.010	1 min. 30 seg.	69	0.0103	3
0.010	2 min. 0 seg.	68.5	0.0104	4

Se repitieron estas determinaciones usando distintas cantidades de bromuros y en ningún caso se anotaron diferencias con respecto a la cantidad añadida, antes de 1 min. 30 seg. a 2 min. Estos resultados nos permiten utilizar un tiempo de reacción mayor que el aconsejado por Balatre : 30 seg., lo cual es mas cómodo en la práctica, nos permiten también una mayor flexibilidad en el método ya que pequeñas diferencias en el tiempo de reacción no afectan las lecturas. (Observese que aún a los 2 min. el error está dentro del error del método).

No encontramos en el trabajo de Balatre ninguna indicación acerca de la razón por la cual, pasado un cierto tiempo de reacción, la intensidad del color azul se va intensificando. Para determinar si este fenómeno es producido por alguna reac -

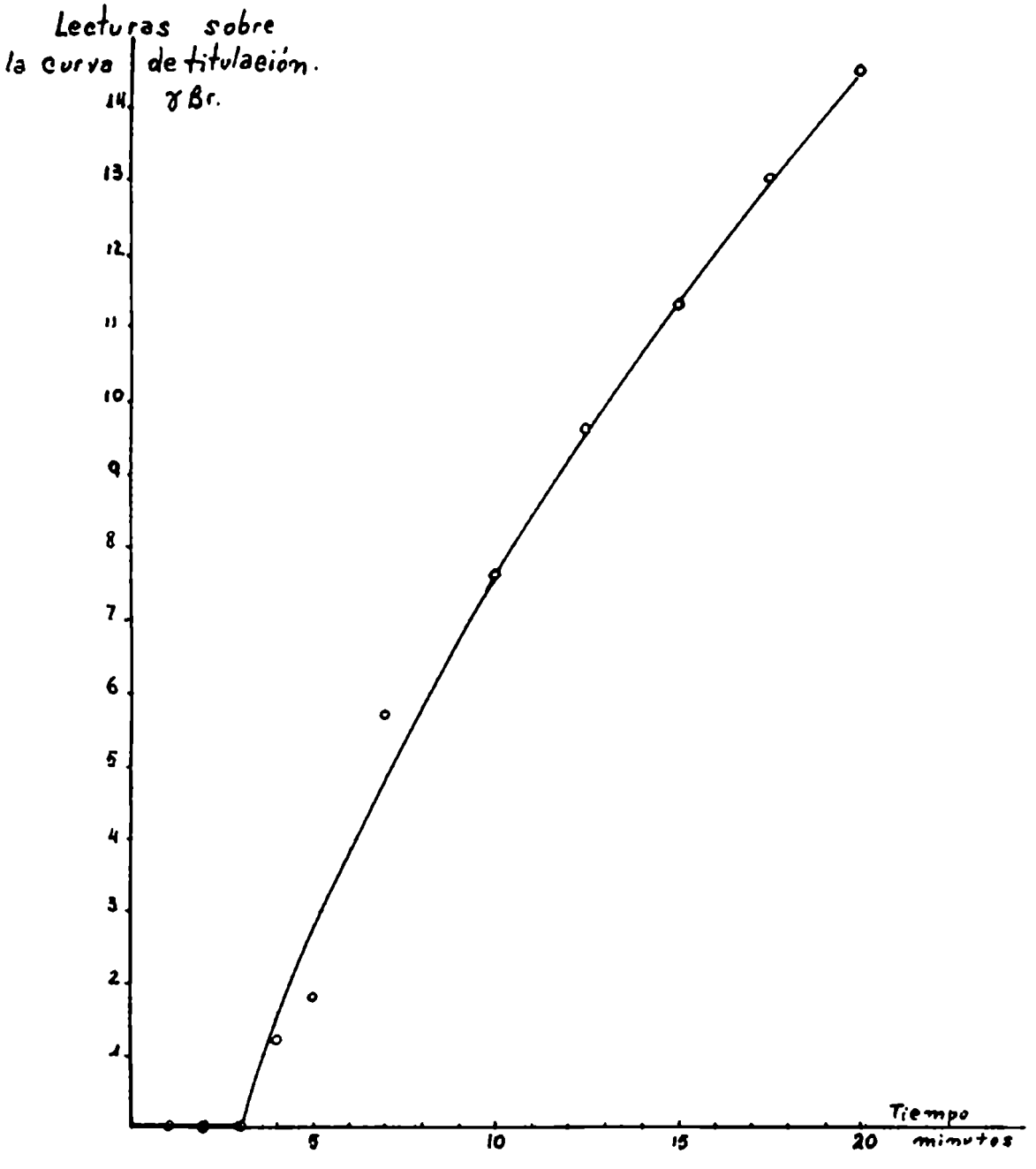
ción posterior de los iones Br^- preparamos varios tipos 0, efectuando sobre ellos la reacción y deteniéndola a distintos tiempos, como se hizo anteriormente con las soluciones de bromuros.

Se mide en un tubo de reacción 2 ml de solución buffer de colorante, se agregan 0.6 ml de ácido acético $^N/1$, se completa el volumen a 25 con agua destilada sobre vidrio y se efectúa la reacción como siempre, deteniéndo a tiempos diferentes.

- CUADRO 3 -

Br^- agregado mg	Tiempo de reacción		Transparencia %	Br^- leído sobre la curva (mg)
	min.	seg.		
0	0	30	99.8	0.000
0	1	0	100.2	0.000
0	1	30	100	0.000
0	2	0	99.9	0.000
0	2	30	99.7	0.000
0	3	0	100.4	0.000
0	3	30	99.2	0.000
0	4	0	95.4	0.0012
0	4	30	93.9	0.0017
0	5	0	93.7	0.0018
0	7	0	81.9	0.0057
0	10	0	76.5	0.0076
0	12	30	71.2	0.0096
0	15	0	66	0.0113
0	17	30	61.3	0.0130
0	20		57.5	0.0145

Accion del cloro.



Variacion con el tiempo de las lecturas de concentraciones de bromo sobre la curva de titulacion por formacion de un derivado clorado de intervalo de viraje idéntico al derivado bromado. (3 - 4.6)

A partir de 4 min. el color amarillo se debilita apareciendo la coloración azul a medida que los valores de absorción se van haciendo mas altos.

Hay dos explicaciones posibles : impurezas de bromo en los reactivos (cloramina, rojo fenol y ácido acético) en concentraciones tan bajas que la velocidad de la reacción sea muy pequeña, o formación de un derivado clorado por acción de la cloramina.

El fenómeno se repitió trabajando con soluciones nuevas preparadas con drogas pro-análysi, de manera que podemos descartar la primera explicación

Aceptamos en principio la presencia de un derivado clorado; este derivado clorado no puede ser el citado por Balatre, ya que al pH de reacción debería existir en forma amarilla, condición imprescindible para que no interfieran.

Para estudiar la influencia del cloro activo sobre la aparición de estas coloraciones efectuamos una serie de determinaciones en ausencia de bromuros,utilizando distintas concentraciones de cloramina para la oxidación, comprobando que pasado un cierto límite, a medida que la concentración de cloramina aumenta aparece con mas intensidad el compuesto coloreado.

La reacción se efectuó utilizando siempre 2 ml de solución de cloramina (ahora de concentración variable) y 30 segundos de reacción. Los resultados obtenidos figuran en el Cuadro 4 :

- CUADRO 4 -

Concentración de la cloramina agregada	Br^- en mg presente en la reacción	Tiempo de reacción seg.	Transparencia. %	Br^- leído mg
N/200	0	30	100	0
N/100	0	30	100	0
N/75	0	30	100	0
N/50	0	30	100	0
N/25	0	30	99	0
N/10	0	30	78	7.2
N/5	0	30	53	16.4

De todo lo que antecede podemos deducir que al pH en que efectuamos la oxidación (5.4) el cloro de la cloramina se fija sobre el rojo fenol formando un derivado clorado del colorante, que a ese pH existe en forma azul. La reacción de cloración parece ser bastante mas lenta que la de fijación de bromo, (Cuadros 2 y 3) y con el tiempo de reacción utilizado en el método son necesarias concentraciones 8 veces mayores de cloramina, como mínimo, para notar diferencias.

Trataremos de determinar la naturaleza de ese derivado clorado.

Estudio de la naturaleza del derivado clorado.

Stenger y Kolthoff efectúan la oxidación a pH 8.7 a 8.8, con hipoclorito de calcio, en esas condiciones se forma rojo de cloro fenol (diclorofenolsulfonftaleína) indicador que vira del amarillo al rojo y cuya zona de viraje está comprendi

da entre 5.0 y 6.6. Como la comparación se efectúa a pH 5.4, el derivado clorado se halla en su forma amarilla y no interfiere en la coloración obtenida.

En efecto : trabajando según la técnica de Kolthoff, se obtuvo en ausencia de bromo, el derivado clorado indicado por esos autores.

En un tubo de reacción se midió aproximadamente 10 ml de agua destilada sobre vidrio, 0.2 ml de solución de rojo fenol (1 ml = 0.1 mg) y se llevó a pH 8.8 con HONa 0.01 N. Se agregaron 0.2 ml de solución de hipoclorito de sodio 0.01 N y se deja reaccionar durante 4 minutos agitando. La reacción se detuvo por agregado de 0.5 ml de arsenito sódico 0.1 N; se llevó a pH 5.4 con ácido sulfúrico diluído.

Br agregado (mg) = 0 Transparencia = 100

El cloro activo del hipoclorito debe haber formado un cloro derivado de la fenolsulfonftaleína. Para investigar cual es el indicador presente recurrimos a un sencillo método: determinamos el intervalo de viraje del mismo, variando el pH de la solución por el agregado de álcali o ácido diluído.

pH	Color
2.8	amarillo
3.9	amarillo
4.4	amarillo
4.7	amarillo
5.5	ligeramente rosado
5.7	rosado
6.6	rojo

El intervalo de viraje corresponde al rojo de clorofenol (diclorofenolsulfonftaleína 5 a 6.6) como indican Stenger y Kolthoff.

Por consiguiente la diferencia fundamental reside en el pH de oxidación y en la naturaleza del oxidante.

Balatre, al citar en su método la reacción del cloro con el colorante dice "el derivado clorado vira según - Stenger y Kolthoff de 5 a 6.6". Nosotros trataremos de demostrar que en estas condiciones, el compuesto clorado presente no es el rojo de clorofenol. Para eso bastará comprobar que :

a) En ausencia de bromuros, trabajando con cloramina $^{N}/200$ y 30 seg. de reacción (condiciones del método) el colorante presente es rojo fenol en su forma amarilla y no rojo de clorofenol. Vale decir que el cloro no se fijó sobre el indicador (reacción lenta).

b) En ausencia de bromuros y con concentraciones de cloramina mayores de $^{N}/25$ aparece un compuesto coloreado cuyo intervalo de viraje no es el del rojo de clorofenol. (Al aumentar la concentración de cloramina se aumenta la velocidad de la reacción de cloración).

a) Se efectúa la reacción sobre agua destilada sobre vidrio, utilizando 2 ml de solución de cloramina T $^{N}/200$ y 30 segundos de - reacción.

Br^- agregado = 0 Transparencia = 100 Color = amarillo brillante

Se determina el intervalo de viraje para reconocer el indicador presente, teniendo en cuenta que, entre - los intervalos de viraje del rojo fenol y el rojo de clorofenol existe una diferencia bien neta (6.8 a 8.4 y 4.8 a 6.4 respectivamente).

pH	Color
5.2	amarillo brillante
6.0	amarillo brillante
6.6	amarillo brillante
7.2	amarillo anaranjado
7.6	rojizo
8.2	rojo

El indicador presente es rojo fenol; el cloro no se fija sobre la fenolsulfonftaleína en las condiciones de reacción.

b) En ausencia de bromuros y en presencia de un exceso de cloro (concentraciones de cloramina mayores de $^{N}/25$) se efectúa la reacción con 30 seg. de contacto.

1.-

Cloramina $^{N}/100$ Tiempo de reacción : 30 seg. Transparencia = 100

pH	Color
5.0	amarillo
5.7	amarillo
5.8	amarillo
6.6	amarillo
7.2	amarillo rojizo
8.0	rojo
9.0	rojo

El intervalo corresponde a Rojo fenol

2.-

Cloramina $^{N}/25$ Tiempo de reacción : 30 seg. Transparencia = 100

pH	Color
5.0	amarillo
5.6	amarillo
6.0	amarillo
6.5	amarillo
7.1	rosado
7.7	rojo
9.0	rojo

El intervalo corresponde al Rojo fenol

3.-

Cloramina $^{N}/10$ Tiempo de reacción : 30 seg. Transparencia = 78

pH	Color	Transparencia
6.5	verde pálido	78
5.1	verde pálido	78
5.0	verde pálido	79.5
4.4	verde amarillento	83.5
3.3	amarillo	93
2.6	amarillo	100

El intervalo de viraje es alrededor de 3.3 a 4.4

Se repiten estos resultados con soluciones $^{N}/5$ de cloramina, los intervalos determinados son de 3.1 a 4.5.

La tetraclorofenolsulfonftaleína tiene el mismo intervalo de viraje que el derivado tetrabromado : 3.0 a 4.6, pasando del amarillo al azul. (Clark : The determination of Hydrogen ions. 3ª ed. 1928, pag. 82).

Este indicador es, a nuestro juicio, el que se encuentra presente cuando las concentraciones de cloramina son muy altas o los tiempos de contacto muy largos. La reacción de cloración es mucho más lenta que la de fijación de bromo.

Resumiendo los resultados obtenidos :

Tiempo de reacción : 30 seg. Cantidad de cloramina agregada : 2 ml Br presente en la reacción : 0 mg	
Normalidad de la sol.de cloramina	Producto de la reacción
N/200	Rojo fenol sin transformar (6.8 - 8.4)
N/100	Rojo fenol sin transformar (6.8 - 8.4)
N/25	Rojo fenol sin transformar (5.8 - 8.4)
N/10	Tetraclorofenolsulfonftaleína (3 - 4.6)
N/5	Tetraclorofenolsulfonftaleína (3 - 4.6)

Conclusiones :

La cloramina usada en la oxidación actúa sobre el rojo fenol a pH 5.0 fijando 4 átomos de cloro, dando lugar a la formación de tetraclorofenolsulfonftaleína (indicador que vira del amarillo al azul entre 3 a 4.6) cuya coloración a ese pH es -

prácticamente igual a la del azul de bromofenol. Esta reacción de cloración es muy lenta y por lo tanto no afecta la exactitud del método. (Ver Cuadro 3).

Cuando la oxidación se hace a pH 8.8 por medio de hipoclorito de calcio solo se fijan 2 átomos de cloro formándose el rojo de cloro fenol que vira de 5.0 a 6.6 y por lo tanto al pH de reacción está en su forma amarilla.

De la demostración anterior surge un hecho de importancia práctica; ya no es necesario un control tan estricto del pH, naturalmente que dentro de ciertos límites para no variar las condiciones de oxidación.

———•———

b) Estudio de las interferencias

Las interferencias anotadas por Kolthoff y Stenger son las siguientes.

a) Los ioduros, que reaccionan como los bromuros, se fijan sobre el colorante dando lugar a la formación de un indicador que al pH de comparación tiene color azul; se los elimina por oxidación con ácido nitroso y expulsión del iodo formado por ebullición en medio ácido.

b) Los agentes reductores incluso las sales de amonio, se los elimina por evaporación de la solución alcalina y calcinación del residuo.

Se verán en detalle estas interferencias, con el objeto de determinar sus límites y forma de eliminación. Se investigará también la acción de los aniones que son componentes ordinarios en las aguas destinadas al consumo humano.

---

1) Interferencia de ioduros. Su eliminación.

Los ioduros son oxidados por la cloramina T, quedando iodo en libertad, el cual se fija sobre la fenolsulfonftaleína, dando el derivado iodado de color azul.

Las concentraciones de iodo en aguas de consumo están comprendidas generalmente entre 0 y 0.080 mg/l, llegando en casos particulares a 0.12 mg/l; nuestro primer objeto será, por lo tanto, determinar si cantidades de ioduros de ese orden, presentes en la reacción, modifican los resultados.

La determinación de bromo en aguas se efectuará sobre un volumen adecuado de muestra (de manera que la cantidad de bromo contenido en él no sea mayor de 0.020 mg) este volumen no será prácticamente mayor de 500 ml, por consiguiente, el iodo presente en él no pasará de 0.06 mg. De acuerdo con esto se prepararon tres series de tipos con cantidades conocidas de bromo, conteniendo cada una de ellas 0.020, 0.040 y 0.060 mg de iodo respectivamente.

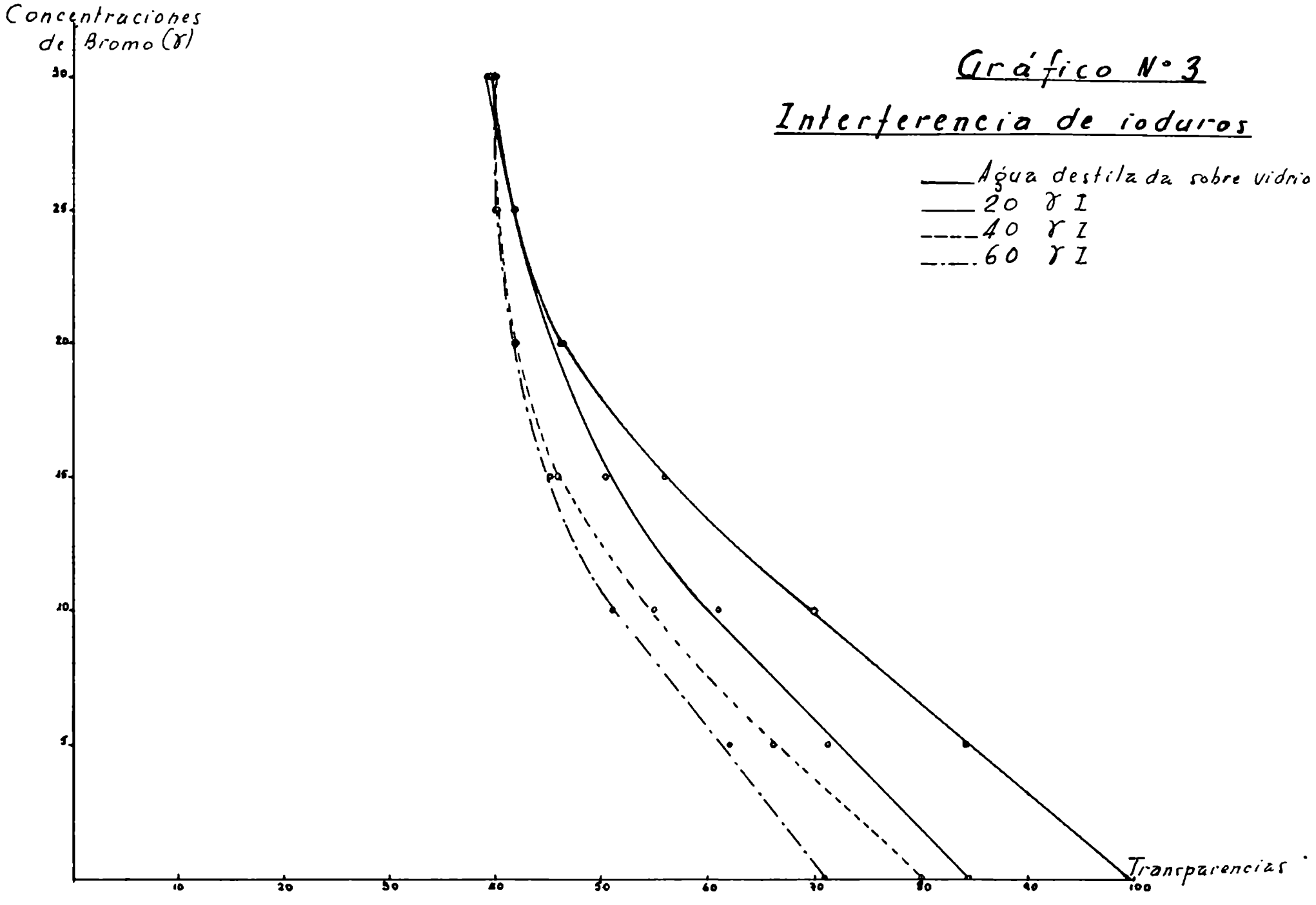
Se operó en la siguiente forma : en tubos de reacción se midieron las cantidades de bromo que figuran en el Cuadro 5 y las correspondientes de iodo, para lo cual se preparó una solución de ioduro de potasio 1 ml = 1 mg que posteriormente se diluyó a 1 ml = 0.01 mg; se agregaron 0.5 ml de ácido acético 1 N y 2 ml de solución buffer de colorante, llevando a 25 ml con agua destilada sobre vidrio. Luego se agregaron 2 ml de solución N/200 de cloramina T, agitando y deteniendo la reacción a los 30 seg. por agregado de 3 gotas de tiosulfato sódico al 10 %.

Los resultados obtenidos figuran en el Cuadro 5.

- CUADRO 5 -

Br agregado mg	I agregado mg	Transparencia %	Br leído mg
0	0.020	84.5	0.0048
0.0050	0.020	71.3	0.0093
0.0100	0.020	61.1	0.0130
0.0150	0.020	50.4	0.0176
0.0200	0.020	46.2	0.0230
0.0250	0.020	41.8	0.0266
0.0300	0.020	39.2	0.0300
0	0.040	79.9	0.0064
0.0050	0.040	66.3	0.0110
0.0100	0.040	55.1	0.0154
0.0150	0.040	46.0	0.0230
0.0200	0.040	42.2	0.0262
0.0250	0.040	40.3	0.0278
0.0300	0.040	40.2	0.0278
0	0.060	70.9	0.0094
0.0050	0.060	62.2	0.0126
0.0100	0.060	51.2	0.0172
0.0150	0.060	45.3	0.0196
0.0200	0.060	41.8	0.0248
0.0250	0.060	40.1	0.0284
0.0300	0.060	40.1	0.0284

La representación gráfica de estos valores (gráfico Nº 3) muestra que las curvas Bromuro + ioduro son semejantes en su forma a la curva de bromo, pero se observa asimismo que no son paralelas entre si, por lo tanto, resulta más exacto elimi-


Concentraciones de Bromo (γ)
30
25
20
15
10
5
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Transparencias
Gráfico N° 3
Interferencia de ioduros
Agua destilada sobre vidrio
20 γ I
40 γ I
60 γ I

nar si es posible el iodo antes de efectuar la operación, que tratar de solucionar el problema mediante el empleo de curvas corregidas.

El método propuesto por Stenger y Kolthoff para la eliminación de ioduros es el siguiente " a 10-15 ml de solución en un Erlenmeyer de 50 ml se le agregan 2 ml de ácido sulfúrico 1 N por cada 60 mg de iodo y 1 ml de nitrito sódico 0.5 M. - Hervir agitando hasta decoloración de la solución, reemplazar el - agua perdida por evaporación y agregar unas gotas de ácido y nitrito. Cuando la solución permanece incolora hervir 2 minutos más, lavar los costados del frasco y enfriar".

La reacción es :

$$2\ I^- + 2\ NO^-_2 + 4\ H^+ = I_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$

y es la base del método de Gooch para la separación de ioduros de bromuros y cloruros que quedan sin oxidar. En nuestras condiciones de trabajo, en que la cantidad de bromuros presente es muy pequeña, la oxidación con nitrito sódico 0.5 M como indica Kolthoff es muy difícil de controlar y a veces se producen pérdidas de bromo.

Se efectuaron gran número de determinaciones utilizando nitrito sódico 0.5 M, y variando el pH, la cantidad de oxidante y el tiempo de ebullición.

La técnica seguida en todos estos ensayos - fué la siguiente : en un vaso de precipitados de 100 se miden 25 - ml de la solución de bromuro conteniendo ioduro, se acidifica con ácido sulfúrico hasta viraje de Rojo Congo y se agrega la cantidad ácido sulfúrico 1 N necesaria para llevarla al pH deseado. Se mide el nitrito de sodio y se agrega a la solución. Llevar a ebullición durante un tiempo determinado, agregando dos varillas de vidrio - con el objeto de efectuar la ebullición sin sobresalto. Enfriar, -

Introducir la cantidad necesaria de hidróxido de sodio 1 N para neutralizar el ácido agregado, pasar a un tubo de reacción lavando el vaso con agua destilada sobre vidrio, agregar 2 ml de solución buffer de colorante y llevar a 25 ml con agua destilada sobre vidrio. Sobre este líquido efectuar la reacción como siempre.

Todos estos ensayos no dieron resultados concordantes. Se trabajó a pH entre 1.2 y 1.4, utilizando de 0.05 a 0.40 ml de solución 1 N de nitrito sódico y 5 a 10 minutos de ebullición. Se modificaron las tres variables sin poder llegar a un método definitivo; el iodo no se eliminaba por completo, o se obtenían valores de bromo más bajos que los agregados.

Como las concentraciones de iodo presentes son tan pequeñas, se pensó en reducir la cantidad de ácido nitroso de manera que alcance a oxidar al ioduro presente, pero no haya ninguna posibilidad de eliminar el bromuro. En esta forma se trabajaría cómodamente a pH 1.4 con 5 o 10 min. de ebullición sin necesidad de controlar el tiempo de ebullición, como se requiere cuando se trabaja con concentraciones mas altas de ácido nitroso. Se entiende que se trata de nuestro caso particular en que como máximo nos hallamos ante 0.060 mg de iodo.

En el Cuadro 6 hemos anotado algunos de los resultados obtenidos :

- CUADRO 6 -

Bromo agregado mg	Iodo agregado mg	pH	Cantidad de NO_2Na	Tiempo de ebullición (min.)	Transparencia.	Bromo leído mg
0	0.020	1.4	1 ml NO_2Na 0.001 N	6	83	0.0053
0	0.020	1.4	1 ml NO_2Na 0.002 N	6	97	0.0008
0.010	0	1.4	1 ml NO_2Na 0.002 N	6	69	0.0103
0	0.020	1.4	1 ml NO_2Na 0.010 N	6	99	0
0.010	0	1.4	1 ml NO_2Na 0.010 N	6	70.3	0.0099
0	0.020	1.4	1 ml NO_2Na 0.05 N	6	99.4	0
0.010	0	1.4	1 ml NO_2Na 0.05 N	6	70.1	0.010
0	0.020	1.4	0.5 ml NO_2Na 0.05 N	6	98.5	0
0.010	0	1.4	2 ml NO_2Na 0.05 N	6	69.8	0.010
0.010	0	1.4	5 ml NO_2Na 0.05 N	6	70.1	0.010

Se observa que con 1 ml NO_2Na 0.010 N la eliminación es total. Se fué aumentando la concentración de nitrito - controlando siempre con un tipo 10 de bromo que no contiene ioduros. Se llegó así a adoptar como oxidante : 1 ml de soluc. 0.05 N de - NO_2Na, por cada 0.030 mg de iodo presentes, 2 ml de ácido sulfúrico 1 N en exceso sobre viraje de Rojo Congo y 5 a 10 minutos de ebullición. Se controló agregando 5 ml de solución NO_2Na 0.05 M en ausencia de ioduros, no eliminándose los bromuros. Finalmente reproducimos los resultados obtenidos en estas condiciones en el Cuadro 7.

- CUADRO 7 -

Iodo presente en la reacción 0.030 mg			Iodo presente en la reacción 0.060 mg		
Bromo agregado mg	Transparencia %	Bromo leído mg	Bromo agregado mg	Transparencia %	Bromo leído mg
0	99.3	0	0	99.5	0
0.005	84.5	0.005	0.005	83.9	0.0050
0.010	69.3	0.010	0.010	70.0	0.0100
0.015	56.6	0.0148	0.015	56.4	0.0148
0.020	46.2	0.0202	0.020	46.0	0.0203
0.025	40.7	0.0274	0.025	40.0	0.0281

Se observa que hasta 0.020 mg, vale decir, en la zona útil de la reacción, se ha conseguido eliminar totalmente el iodo presente sin afectar al bromo.

2) Límite de interferencia de la sustancia orgánica. Su eliminación.

La materia orgánica, al igual que cualquier sustancia reductora, interfiere en la reacción. Como en general las aguas de consumo contienen muy pequeñas cantidades de materia orgánica, es interesante determinar su límite de interferencia para poder eliminar de la operación la calcinación en aguas que no la necesiten.

Tenemos una medida aproximada de la cantidad de materia orgánica existente en el agua por su oxidabilidad.

Se define como oxidabilidad al equivalente en oxígeno del permanganato de potasio consumido cuando se calienta

el agua en baño maría, durante 30 minutos, añadiendo una cantidad determinada de permanganato de potasio y de ácido sulfúrico (o de hidróxido de sodio si la concentración de cloruros es elevada).

Se utilizó agua del Río de la Plata filtrada y diluída con el objeto de obtener muestras con diferentes valores de oxidabilidad. Estos valores fueron determinados según el método oficialmente adoptado en los Laboratorios de O.S.N.

Se prepararon una serie de tipos con cantidades conocidas de bromo, utilizando para llevar a volumen, en vez de agua destilada sobre vidrio, agua natural filtrada de oxidabilidad conocida. El contenido de iodo de esas aguas es de 0.001 mg/l o sea de 0.00004 mg como máximo en el volumen usado y el de amoníaco es 0.05 mg/l; por lo tanto cualquier diferencia que se presente en la curva se puede atribuir a la presencia de la materia orgánica.

A continuación figuran los valores obtenidos trabajando con agua cuya oxidabilidad es : 6.3 mg/l de O_2 consumido.

- CUADRO 8 -

Br agregado mg	Transparencia leída Oxidabilidad = 6.3 %	Transparencia obtenida con agua destilada sobre vidrio %
0	100	100
0.0025	96.8	91.5
0.0050	95.1	84.2
0.0075	95.5	77
0.0100	85.5	70
0.0125	82.3	62.5
0.0150	64.3	56
0.0175	59.6	50.7
0.0200	53.8	46.5
0.0225	47.5	43.5
0.0250	42.7	42

Estos valores se representan en el gráfico Nº 4, donde se ve claramente la acción reductora de la sustancia orgánica impidiendo la fijación total del bromo libre sobre el colorante, hasta alcanzar un determinado valor. Esta misma solución fué diluída progresivamente comparándose los resultados obtenidos con los correspondientes de agua destilada sobre vidrio y agua destilada comercial (oxidabilidad = 0.7 mg/l O_2).

Los resultados obtenidos figuran en el Cuadro 9.

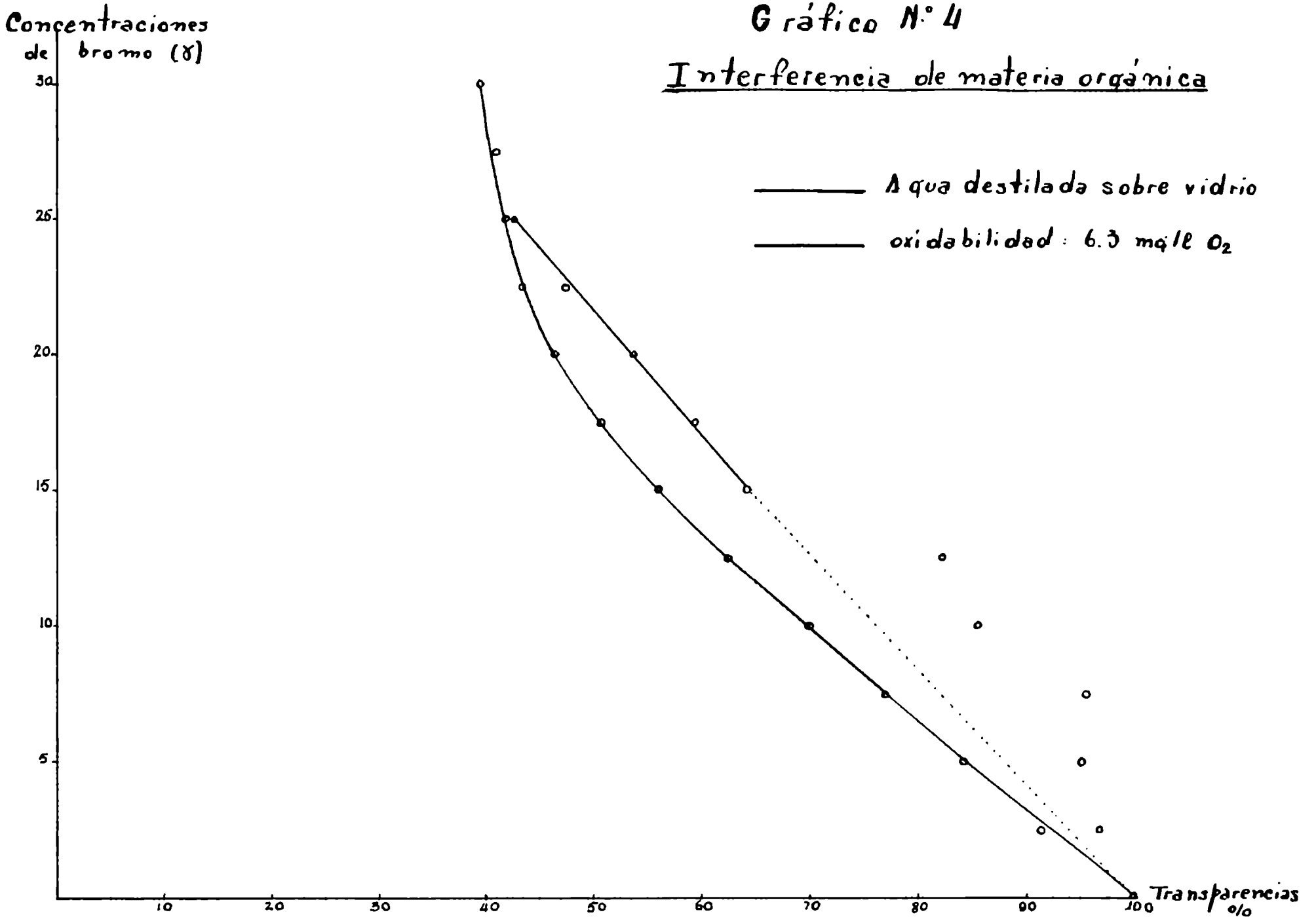


Gráfico N.° 4
Interferencia de materia orgánica
Concentraciones de bromo (γ)
30
25
20
15
10
5
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Transparencias o/o
Agua destilada sobre vidrio
oxidabilidad : 6.3 mg/l O_2

- CUADRO 9 -

Bromo agregado mg	TRANSPARENCIAS %				
	Agua destilada sobre vidrio	Oxidabilidad			
		0.7	1.7	2.1	2.6
0	100	100	100	100	100
0.005	84.2	84	83.6	85.6	98.6
0.010	70	71	69.9	73.2	83.6
0.015	56	56.1	55.9	56.6	63.4
0.020	46.5	45.2	45.6	45.2	51.2

Se puede observar que hasta 1.7 mg/l O_2 consumido no hay diferencias prácticamente, por lo tanto, será necesario eliminar la materia orgánica por calcinación cuando la oxidabilidad, determinada por el método oficial de O.S.N. sea mayor de 1.7 mg/l de O_2 consumido.

Esta determinación se hizo sobre aproximadamente 25 ml de muestra, si se trabaja sobre mayor volumen se hará la corrección del límite que corresponde.

La eliminación de materia orgánica se hace por calcinación en medio alcalino a 450-500° durante 10 minutos. El procedimiento adoptado es el siguiente : se mide en un vaso de precipitados un volumen adecuado de muestra, se alcaliniza con 0.16 g/l de hidróxido de sodio (4 ml/l de solución 1 N) y se concentra lentamente hasta unos 50 ml. Se pasa a una cápsula de porcelana y se lleva a sequedad en baño maría, se seca bien a 100-105° (evitar la decrepitación al calcinar) y se calcina 10 minutos a 450-500°. Se agregan aproximadamente 10 ml de agua destilada sobre vidrio y un trocito de papel de Rojo Congo, añadiendo ácido sulfú-

rico gota a gota hasta viraje. Se pasa a un tubo de reacción, se - lava la cápsula con 5 ml de agua destilada sobre vidrio que se añaden al tubo y se agregan 2 ml de solución buffer de colorante, llevando luego a 25 ml con agua destilada sobre vidrio. En estas condiciones se obtiene un pH de alrededor de 5, y no se producen pérdidas de bromo, como se puede ver en la siguiente experiencia, en la que se realizó este proceso en todas sus fases.

- CUADRO 10 -

Br agregado mg	Transparencia %	Br leído mg	Error %
0	100	0.000	0
0.005	84	0.005	0
0.010	70.5	0.0098	2
0.015	57	0.0147	2
0.020	46	0.0203	1.5

3) Límite de interferencia del amoníaco.

El amoníaco actuando como sustancia reductora interfiere en la reacción. Se determinó la cantidad máxima tolerable, agregando cantidades crecientes de una solución de $ClNH_4$ (1 ml = 0.010 mg NH_3), a tipos preparados con 0.010 mg de iodo, - efectuando la reacción como de costumbre.

- CUADRO 11 -

Bromo agregado mg	NH_3 agregado mg	Transparencia leída %	Bromo leído mg	Error %
0.010	0.010	70	10.0	0
0.010	0.020	70.5	9.8	2
0.010	0.030	74.2	8.5	15
0.010	0.040	73	8.8	12
0.010	0.050	74.9	8.2	18
0.010	0.100	77.6	7.3	27
0.010	1.000	95.8	1.2	88
0.010	10.000	99.5	0	100

Los resultados obtenidos indican que hasta 0.02 mg de amoníaco en el volumen tomado no tienen acción apreciable; por encima de ese valor se lo debe eliminar.

Prácticamente el amoníaco no es problema para nosotros ya que en 25 ml no se encuentran nunca cantidades de ese orden (equivale a 0.8 mg/l NH_3) y si se toma mayor cantidad para el ensayo, al concentrar en medio alcalino el NH_3 se elimina.

4) Presencia de cloruros, sulfatos y nitratos.

Como ya indicamos al comenzar este capítulo, hemos efectuado ensayos con el agregado de los aniones mas comunes en las aguas, con el objeto de verificar que no interfieren en la reacción.

FCEFN-BA.

Cloruros : se efectuó la reacción sobre soluciones conteniendo 0.010 mg de bromo en presencia de cantidades crecientes de cloruro de potasio.

Se tropezó con dificultades en la obtención de cloruro de potasio exento de bromuro, pues aún trabajando con drogas pro-analysi, al sobrepasar cierta cantidad de cloruro de potasio presente aparecían valores mayores de bromo que los agregados.

Para asegurarnos que estas diferencias se debían a impurezas y no a interferencias, preparamos una solución de cloruro de potasio exenta de bromuros en la siguiente forma : se preparó una solución de cloruro de potasio pro-analysi aproximadamente al 3 %, se tomaron 100 ml de esa solución y se le añadió una gota de ácido acético normal (pH = 4.8) y 5 ml de solución N/200 de cloramina T. Se llevó a ebullición hasta reducir el volumen a la mitad, con el objeto de eliminar el bromo liberado; se enfrió, se repuso el agua evaporada y se agregó otros 5 ml de oxidante llevando nuevamente a ebullición, esta vez haciendo pasar una corriente de aire para completar la eliminación de bromo. Se repuso el agua evaporada, se repitió la operación y finalmente se llevó a 100 ml con agua destilada sobre vidrio. Esta solución así obtenida se tituló con nitrato de plata : 1 ml = 28 mg ClK = 13.24 mg Cl^- y se prepararon los tipos que figuran en el Cuadro 12 comprobándose que los cloruros no interfieren en la reacción.

FCEFN-BA.

- CUADRO 12 -

Cl^- agregado mg	Bromo presente mg	Transparencia. %	Bromo leído mg	Error %
0	0.010	69.8	10.0	0
0.132	0.010	69.5	10.1	+ 1
0.330	0.010	69.9	10.0	0
0.660	0.010	69.0	10.3	+ 3
0.990	0.010	70.1	10.0	0
1.320	0.010	69.9	10.0	0
6.600	0.010	70.5	9.8	- 2
13.200	0.010	69.3	10.2	+ 2
26.400	0.010	70.7	9.7	- 3
52.800	0.010	69.5	10.1	+ 1
132.000	0.010	69.5	10.2	+ 2
198.000	0.010	69.0	10.3	+ 3
264.000	0.010	70.7	9.7	- 3

Análogos resultados se obtuvieron con los sulfatos y nitratos, como se puede observar en los Cuadros 13 y 14 respectivamente, en los cuales figuran los valores obtenidos por el agregado de soluciones de sulfato potásico (Cuadro 13) y nitrato - potásico (Cuadro 14) a tipos conteniendo 0.010 mg de bromo.

- CUADRO 13 -

Bromo presente mg	Sulfato agregado mg	Transparencia obtenida %	Bromo leído mg	Error %
0.010	50	69	0.0103	+ 3
0.010	100	69.5	0.0101	+ 1
0.010	150	69.1	0.0103	+ 3
0.010	200	70.5	0.0098	- 2
0.010	250	70.1	0.0100	0
0.010	300	69.2	0.0103	+ 3

- CUADRO 14 -

Bromo presente mg	Nitratos agregados mg	Transparencia obtenida %	Bromo leído mg	Error %
0.010	0	69.6	0.0101	+ 1
0.010	6.14	69.1	0.0103	+ 3
0.010	12.28	70.2	0.0099	- 1
0.010	24.5	68.7	0.0104	+ 4
0.010	49.0	69.2	0.0102	+ 2
0.010	98.0	69.3	0.0102	+ 2

-----oOo-----

b) Comprobación y aplicación del método de Stenger y Kolthoff modificado por Balatre, a la determinación de bromo en aguas del país.-

1.- Procedimiento :

Se mide un volumen de muestra adecuado, en forma que su contenido en bromo esté comprendido entre 0.001 y 0.018 mg; si la cantidad de sustancia orgánica presente en ese volumen es mayor que el límite ya fijado (pág.47) se procede a alcalinizar la muestra con 0.16 g/l de hidróxido de sodio y se concentra y calcina según el procedimiento indicado en la pág.47.

En presencia de ioduros, se toma el residuo de la calcinación con aproximadamente 25 ml de agua (o se concentra la muestra original si no se ha calcinado) y se pasa a un vaso de precipitados de 100 ml; luego se acidifica con ácido sulfúrico 1 N gota a gota hasta viraje de Rojo Congo y se añaden 2 ml en exceso. Se agrega 1 ml de nitrito sódico 0.05 M, y dos varillas de vidrio (para evitar sobresaltos en la ebullición) y se lleva a ebullición durante 6 a 12 minutos. Se enfría y se añade 1.9 ml de hidróxido de sodio 1 N y se pasa a un tubo de reacción, lavando el vaso con algunos ml de agua destilada sobre vidrio. Se agregan 2 ml de solución buffer de colorante y se lleva a 25 ml. En esta forma se consigue un pH de alrededor de 5.4 para la oxidación.

Se miden 2 ml de cloramina T $^{N}/200$ que se agregan rápidamente y soplando con pipeta de orificio ancho, se deja reaccionar 30 segundos y se detiene la reacción con 3 a 4 gotas de tiosulfato sódico al 10 %.

Se mide la transparencia obtenida en el fotómetro de Pullfrich con cubeta de 30 mm y filtro espectral S 57, to-

mando como líquido de referencia el agua destilada. Se hacen 5 lecturas en cada caso, tomando el valor medio.

El valor correspondiente de Bromo se obtiene por medio de la curva de titulación.

------oOo------

c) Exactitud del método.

Para determinar la exactitud del método, se efectuaron ensayos de recuperación, agregando cantidades conocidas de bromo, a aguas cuyo contenido natural de bromo ha sido previamente determinado por este método (ver pág.56). Reproducimos a continuación los resultados obtenidos.

Sitio de extracción de la muestra	Bromo contenido en el volumen tomado mg	Bromo agregado mg	Bromo leído mg	Diferencia mg	Error
Rafaela	0.00997	0.005	0.0149	0.00493	1.4 %
Catamarca	0.000	0.010	0.0098	0.0098	2 %
Viedma	0.0012	0.0075	0.0084	0.0072	4 %
Recreo (Cat.)	0.0048	0.010	0.0144	0.0096	4 %
Recreo (Cat.)	0.0048	0.015	0.0195	0.0147	2 %

-----oOo-----

d) Determinaciones del contenido en bromo de algunas aguas del país.

Los resultados obtenidos aplicando la técnica descripta en la pág. 53 figuran en el Cuadro 15. En cada caso se hicieron 3 determinaciones sobre distintos volúmenes tomando el valor medio como dato mas probable.

En las dos últimas columnas se calcularon las desviaciones obtenidas en cada caso con respecto a ese valor medio, expresada por ciento, y el promedio de esas desviaciones. Se puede observar que estas están comprendidas dentro del error experimental, salvo las aguas que contienen cantidades de bromo menores que 0.100 mg en los cuales el promedio de las desviaciones llega hasta 6.4 %.

Se hicieron figurar en cada caso los respectivos datos de iodo en mg/l; la interferencia se ha eliminado totalmente con la técnica descripta. Estos valores de iodo se determinaron en cada caso por el método de Bratton, Mc Clendon y colaboradores, modificado y adoptado como método oficial en O.S.N.: los ioduros son oxidados a iodo por sulfato férrico amoniacal,(1) en un balon de destilación especial, y el iodo arrastrado por una corriente de aire a un tubo de recepción que contiene bromo, el cual lo oxida a iodato. Terminada la destilación se expulsa el exceso de bromo haciendo burbujear aire y manteniendo el tubo a 100° (vapor de agua). La solución de iodato obtenida (10 ml) se adiciona con 0.2 ml de iodato potásico y se titula potenciométricamente con tiosulfato sódico $^{N}/10.000$ utilizando el equipo potenciométrico ya citado (pág 25).

Los valores de iodo marcados * no se han determinado sobre la muestra en ensayo, corresponden a datos anteriores obtenidos utilizando este mismo procedimiento.

(1) en medio ácido

- CUADRO 15 -

Procedencia	Iodo mg/l	Volumen tomado ml	Transp. %	Br leído mg	Br en 1 litro mg/l	Valor medio Br mg/l	Desviaciones con respecto al valor medio %	Promedio de las desviaciones con respecto al valor medio %
Rafaela (Sta.Fé) Consumo	0.060*	10	69.3	0.0101	1.010	0.997	1.3	
		20	47	0.0196	0.980		1.7	1.1
		15	55.9	0.0150	1.000		0.3	
Rafaela (nueva muestra)		10	69.5	0.0101	1.010	1.001	0.9	0.9
		15	56.5	0.0149	0.993		0.8	
Casilda Consumo	0.097	20	74.8	0.0083	0.415	0.407	1.9	
		25	69.8	0.0100	0.400		1.7	1.2
		30	63.3	0.0122	0.407		0	
Rufino Pozo Nº 6	0.016	20	93.5	0.0021	0.105	0.104	1	
		25	92.6	0.0027	0.108		4	3
		30	90.7	0.0030	0.100		4	
Mar del Plata Pozo Nº 3	0.100*	20	71.6	0.0094	0.470	0.465	1.1	
		25	65.0	0.0116	0.464		0.2	0.8
		30	59.2	0.0138	0.460		1.1	
Mar del Plata Pozo Nº 2	0.100*	20	80.7	0.0063	0.315	0.316	0.3	
		30	71.6	0.0094	0.313		0.9	0.8
		50	54.0	0.0160	0.320		1.2	
Mar del Plata Pozo Nº 37	0.100*	20	74.8	0.0083	0.415	0.411	0.9	
		25	68.7	0.0104	0.416		1.2	1.6
		30	63.9	0.0120	0.400		2.7	

Procedencia	Iodo mg/l	Volumen tomado ml	Transp. %	Br leído mg	Br en 1 litro mg/l	Valor medio Br mg/l	Desviaciones con respecto al valor medio %	Promedio de las desviaciones con respecto al valor medio %
San Fernando Pozo Nº 2	0.0105	20	86.9	0.0042	0.210	0.205	2.4	
		25	84.1	0.0050	0.200		2.4	1.8
		50	68.0	0.0103	0.206		0.5	
Santa Rosa(La Pampa) Consumo	0.0401	10	72.8	0.0090	0.900	0.900	0	
		20	48.2	0.0184	0.920		2.2	1.5
		25	44.2	0.0220	0.880		2.2	
La Paz(E.Ríos) Consumo	0.0716	10	85.2	0.0048	0.480	0.474	1.2	
		20	72.0	0.0093	0.465		1.8	1.5
		25	64.4	0.0119	0.476		1.6	
Villaguay(E.Ríos) Consumo	0.0078	20	96.0	0.0013	0.065	0.071	8.0	
		50	89.0	0.0035	0.070		1.4	5.5
		100	76.8	0.0076	0.076		7.0	
Bella Vista(Ctes.) Consumo	0.0036	20	95.3	0.0015	0.075	0.071	5.6	
		30	93.8	0.0020	0.067		5.6	4.2
		50	89.4	0.0035	0.070		1.4	
Viedma(Río Negro) Consumo	0.0005	50	95.5	0.0012	0.024	0.026	7.7	
		100	91.0	0.0027	0.027		3.8	6.4
		150	86.7	0.0042	0.028		7.7	
San Carlos de Bariloche Consumo	0.0038	25	94.6	0.0017	0.068	0.063	7.9	
		50	90.7	0.0030	0.060		4.7	4.7
		100	81.1	0.0062	0.062		1.6	

Procedencia	Iodo mg/l	Volumen tomado ml	Transp. %	Br leído mg	Br en 1 litro mg/l	Valor medio Br mg/l	Desviaciones con respecto al valor medio %	Promedio de las desviaciones con respecto al valor medio %
Bell Ville pozo semisurgente	0.0370	20	61.6	0.0128	0.640	0.621	3.1	
		25	55.2	0.0155	0.620		0.2	2.1
		30	49.8	0.0181	0.603		2.9	
Capilla del Monte Consumo	0.0023*	20	100	0.0000	0.000	0.0047	-	
		100	98.3	0.0005	0.005		6.3	6.3
		250	96.5	0.0011	0.0044		6.3	
La Calera Consumo	0.0028	20	100	0.0000	0.000	0.0085	-	
		50	98.5	0.0004	0.008		5.9	5.9
		100	96.9	0.0009	0.009		5.9	
Catamarca Consumo	0	25	100	0.0000	0.0000	0.008	-	
		100	99.6	0.0000	0.0000		-	—
		500	98.5	0.0004	0.0008		-	
Tinogasta Consumo	0.0287	20	91.7	0.0027	0.135	0.140	3.6	
		30	86.5	0.0043	0.143		2.1	1.9
		100	56.7	0.0140	0.140		0	
Recreo(Catamarca) Consumo	0.0374	20	84.5	0.0049	0.245	0.240	2.1	
		25	81.5	0.0058	0.240		0	1.2
		50	64.5	0.0118	0.236		1.6	
Chilecito(La Rioja) Consumo	0.0047	25	94.0	0.0019	0.076	0.077	1.3	
		100	78.0	0.0072	0.072		6.5	4.8
		200	53.1	0.0164	0.082		6.5	
San Martín(Mendoza) Consumo	0.0031	20	96.8	0.0010	0.050	0.051	2.0	
		25	96.0	0.0013	0.052		2.0	2.0
		50	91.9	0.0026	0.052		2.0	

CONCLUSIONES

1.- Se estudió la reacción de Stenger y Kolthoff modificada por Balatre comprobándose que :

a) la reacción sigue la ley de Lambert-Beer entre 0 y 0.020 mg según lo enunciado por Balatre.

2.- Se simplificó la reacción demostrando que :

b) el tiempo de reacción no necesita ser 15 segundos estrictamente, ya que con 2 minutos de reacción el error cometido en la lectura cae dentro del error experimental. Esto nos permite utilizar un tiempo de reacción de 30 segundos, aumentándose la elasticidad del método.

c) la naturaleza del derivado clorado formado a expensas del Cl_2 utilizado como oxidante es distinto del citado por Balatre. (Rojo de cloro-fenol o diclorofenolsulfonftaleína, que vira del amarillo al rojo entre 5.0 y 6.6).

El rojo de clorofenol se forma en la técnica de Kolthoff y Stenger en que la oxidación se hace a pH 8.8 con hipoclorito cálcico.

En la técnica de Balatre, que adoptamos, las condiciones de cloración son distintas : pH 5.0 a 5.4 y cloramina T $^{N}/200$, y se fijan 4 átomos de cloro en vez de dos obteniéndose la tetraclorofenolsulfonftaleína que vira del amarillo al azul entre 3.0 y 4.6 o sea exactamente como la tetrabromofenolsulfonftaleína pero que no interfiere en la reacción porque su velocidad de formación es bastante menor.

Con esto se simplifica la reacción; ya no es necesario un control estricto del pH de comparación, puesto que ahora el derivado clorado no se forma en el tiempo de reacción y concentración de oxidante adoptado.

FCEFN-BA.

3.- Se aplicó dicha reacción a la determinación de bromo en aguas :

d) se eliminó la interferencia de ioduros mediante la técnica de Kolthoff modificando la concentración de oxidante (ácido nitroso); se eliminó amoníaco y materia orgánica por calcinación. No interfieren sulfatos, nitratos ni cloruros.

e) el error del método determinado en ensayos de recuperación es como máximo 4 %; prácticamente en las determinaciones efectuadas sobre aguas, las desviaciones con respecto al valor medio que se obtienen caen dentro de ese orden mientras la cantidad de bromo presente es mayor que 0.1 mg. Con cantidades menores se han obtenido diferencias hasta del 6.4 % (promedio)con respecto al valor medio.

———oOo———

Susana Kurtenich

FCEFN-BA.

BIBLIOGRAFIA

(1) - BACHMANN E. y PERTINI F.- Boletín O.S.N. 396-402 (1939).

(2) - VASILEV V. V.- J. Applied Chem. (USSR) 10 (1937).

(3) - MULLER E. y STUMP W.- Z. Anal. Chem. 118 : 90 (1939).

(4) - HUNYON H. y RANKIN L.- Trans. Kansas Acad. Sci. 43 : 235-41 (1940).

(5) - KONDYREV N. V.- J. Applied Chem. (USSR) 12 : 618-19 (1939).

(6) - SELIVANOV L. S.- Trav. Lab. Biogéochim. Acad. Sc. (USSR) 5 : 113 (1939).

(7) - HIBBARD P. L.- Ind. Engin. Chem. 18 : 57-60 (1926).

(8) - LEIPERT TH. y WATZLAWEK O.- Hoppe - Seyler's Z. Physiol. Chem. 226 : 108-115 (1934).

(9) - GEDDES W. y LEHBERG F.- Cereal Chem. 15 : 49-58 (1938).

(10) - BOBTELSKY M. y ROSOWSKAJA - ROSSIENSKAJA .- Z. Anorg Allg. Chem. 199 : 283-88 (1931).

(11) - HARTNER F.- Hoppe Seyler's Z. 214 : 179-183 (1933).

(12) - EDWARDS W., NANJS H. y PARKES E.- Analyst 728 : 743-749 (1936).-

(13) - VOLLER PEERBOOM D. H.- Chem. Weekblad 30 : 331-332 (1933).

(14) - van der MEULEN J. H.- Chem. Weekblad 28 : 238-39 (1931).

(15) - ZORKINE F. P.- J. Prikl. Khim. 7 : 852-856 (1934).

(16) - KOLTHOFF I. y YUTZY H.- Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 9 : 75-76 (1937).

(17) - WILLARD H. y HEYN A.- Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 15 : 321.

(18) - SAZABO Z.- Z. Analyt Chem. 84 : 24-30 (1931).

(19) - SAZABO Z.- Z. Analyt Chem. 90 : 189-193 (1932).

(20) - DI STEFANO F.- Ann. Chim. Applicata (26 : 515-518 (1936).

(21) - DOERING H.- Z. Analyt Chem. 108 : 7-8 (1937).

(22) - BRODIE B. y FRIEDMAN M.- J. Biol. Chem. 124 : 511-518 (1938).

BIBLIOGRAFIA

(23) - WINNEK P. y SMITH A.- J. Biol. Chem. 119 : 93-101 (1937).

(24) - SALVATORI A.- Atti Accad. Lincei 18 : 324-326 (1933).

(25) - BELLUCCI I.- Gaz. Chim. Ital. 64 : 688-695 y 696-702 (1934).

(26) - SKHODTSEV S.- J. Prikl Khim. 6 : 991-994 (1933).

(27) - TCHIRKOV S. K.- J. Prikl. Khim 7 : 1270-1277 (1934) 8 : 1498-1507 (1935).

(28) - AFANAS'EV S., PORTNOV M. y CHEPELKIN YU.- Zavodskaya Lab. 7 : 547-50 (1938).

(29) - VLADIMIROV G. y EPSTEIN J.- Mikrochemie 18 : 58-65 (1935).

(30) - VINOGRADOV A.- Zav. Lab. 7 : 424-428 (1938).

(31) - DENIGES G.- Précis de Chimie Analytique 5ª Ed. p. 1086 (1920).

(32) - FREZOULS.- Ann. Fals. Fraudes 27 : 351-357 (1934).

(33) - LEPIERRE CH.- Rev. Chim. Pura e Applicada 10 : 49-60 (1935).

(34) - GUILLAUMIN CH. y MEREJKOWSKY.- Bull. Soc. Chim. Biol. 17 : 485-501 (1935).

(35) - CHELLE L.- Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 73 : 188-190 (1935).

(36) - INNOVINA R.- Boll. Soc. Ital. Biol. Sper 10 : 189-191 (1935).

(37) - ALBISSATI C. M.- An. Asoc. Quim. Arg. 24 : 162 (1936).

(38) - SWARTS.- Bull. Acad. Belgique 17 : 359 (1839).

(39) - BAUBIGNY.- C.R. Ac. Sc. 125 : 654 (1897).

(40) - HAHN F.- C.R. Ac. Sc. 197 : 245 (1933).

(41) - LABAT - DENIGES y CHELLE.- Précis de Chimie Analytique, II, 21.

(42) - GRANT J.- Analyst 61 : 400 (1936).

(43) - SEABER.- Analyst 61 : 16 (1936).

(44) - STENGER V. y KOLTHOFF I.- J. Amer. Chem. Soc. 57 : 831 (1935).

(45) - BALSTER P.- J. Pharm. Chim. 24 : 409 (1936).

FCEFN-BA

(46) - VIGGIANO J. y CATTANEO P.- An. Asoc. Quim. Arg. 26 : 1-12 (1938).

(47) - SUTTON F.- A. Systematic Handbook of volumetric Analysis p. 309 (1935).

——oOo——

FCEFN-BA.

- INDICE -

Parte general Pág.

Revisión de los métodos propuestos para la determinación de bromo en aguas..... 1
Revisión de los métodos generales de determinación de bromuros..... 4
Método de Stenger y Kolthoff..... 18
Modificación de Balatre al método de Stenger y Kolthoff.... 20

Parte experimental

Reacción de Stenger y Kolthoff modificada por Balatre :

Construcción de la curva de titulación..... 23
Tiempo de reacción..... 27
Naturaleza del derivado clorado..... 31

Estudio de las interferencias :

Ioduros..... 38
Materia orgánica..... 44
Amoníaco..... 48
Cloruros, sulfatos y nitratos..... 49

Aplicación de la reacción a la valoración de Bromo en aguas..... 53
Exactitud del método..... 55
Determinaciones sobre aguas del país..... 56
Conclusiones..... 60
Bibliografía..... 62

———oOo———