

## Tesis de Posgrado

# Determinación de fosfatos por métodos directos

Juste, María del Pilar

1965

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Juste, María del Pilar. (1965). Determinación de fosfatos por métodos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1255\\_Juste.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1255_Juste.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Juste, María del Pilar. "Determinación de fosfatos por métodos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1255\\_Juste.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1255_Juste.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T I T U L O

\* DETERMINACION DE FOSFATOS POR METODOS DIRECTOS\*

AUTOR: MARIA DEL PILAR JUSTE

Tesis presentada para optar al título de:

DOCTOR EN QUIMICA

Orientación Química Tecnológica

- AÑO 1965 -

1254

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**T I T U L O**

**• DETERMINACION DE FOSFATOS POR METODOS DIRECTOS •**

**AUTOR: MARIA DEL PILAR JUSTE**

**R E S U M E N**

**- AÑO 1965 -**

Los productos de coordinación de los óxidos de molibdeno con los radicales de ciertos elementos y la acción de estos complejos sobre sustancias de carácter reductor origina un método colorimétrico de gran importancia analítica.

Berzelius es el primero en mostrar la coordinación del óxido fosfórico con los óxidos de molibdeno, Feigl formula estos complejos y Rosenheim da la ecuación de equilibrio.

Fosfatos, arseniados y silicatos en medio ácido reaccionan con el reactivo molibdíco dando un complejo amarillo cuya intensidad de color puede determinarse.

Varios efectos debemos considerar en la precipitación.

Reactivo y medio: si la cantidad del reactivo es relativamente pequeña parte del fosfato quedará en solución. Si el exceso es de reactivo se formará un precipitado denso.

Acelerantes: su ausencia provoca precipitados coloidales

Temperaturas: la precipitación de fosfatos puede realizarse en un amplio rango de temperaturas desde la ambiente hasta 70° C (baño maría).

Concentración de fósforo: puede determinarse por medio del complejo amarillo, o del estado reducido azul; este último se utiliza para concentraciones pequeñas de fósforo.

La bibliografía nos cita los siguientes reductores: cloruro estannoso, ácido iodídrico, hidroquinona, tiosulfato de sodio, ácido amino-naftal sulfónico, p-etil amino fenol, benzidina, sulfato ferroso e sulfato ferroso amoniacal, ácido ascórbico, sulfato hidrazina y bisulfito de sodio.

este último por la velocidad de revolado.

La extracción de los complejos amarillos formados se realizó aprovechando la solubilidad de éstos en solventes orgánicos. Se utilizan varios solventes, realizando las determinaciones de sensibilidad con butanol. Los límites de sensibilidad obtenidos fueron: para fosfatos: LI = 100 µg; LO =  $10^{-4}$ . Para arseniados y silicatos: LI = 1000 µg; LO =  $10^{-3}$ .

Se reduce el extracto orgánico con cloruro estannoso obteniéndose: fosfatos LI = 10 µg; LO =  $10^{-5}$ . Para arseniados y silicatos LI = 100 µg; LO =  $10^{-4}$ .

Se ensayaron soluciones de solventes como butanol cloroformo y butanol-hexano, la primera selectiva para fosfatos y la segunda para fosfatos y silicatos.

La precipitación de heteropolifosfatos se realiza en medio sulfúrico 2,4 N en el cual tenemos una reacción sensible para los tres complejos (fosfomolibdato, arsenomolibdato y silicomolibdato).

La introducción en la precipitación de fosfatos del arseniato y silicato crea la necesidad de una marcha selectiva para su separación.

Así se estudiaron las condiciones de precipitación, extracción y reducción de cada uno y se ensayó en un proceso de extracción líquido-líquido.

Partiendo de cantidades determinadas de fosfatos, silicatos y arseniados se precipitan los fosfatos en medio 0,72 N en sulfúrico (mayor intensidad de revolado del calor) y en frío (evitar la interferencia de arseniados).

librico al silicato y arseniato. Se acidifica el medio hasta 2 N en sulfúrico para asegurar la total extracción del arsenosulfidico.

Se extrae éste con butanol-hexano (30%). En la capa acuosa queda el arsenosulfidato al que se extrae con butanol.

Los extractos orgánicos previa determinación colorimétrica son lavados con solución sulfúrica 1 N para eliminar el ácido sulfídico no complejoado.

La formación del complejo  $(H_3 MoO(CNS)_5)$  nos permite reconocer la efectividad del lavado.

Se determina fosfato en presencia de sus interferencias obteniéndose el siguiente cuadro de valores.

$PO_4^{3-}$ mg	$AsO_4^{3-}$ mg	$SiO_3^{2-}$ mg	Relac.	Concentra- ción teórica ppm.	Concentra- ción obtenida ppm
0,05	0,05	0,05	1:1:1	1	0,05
0,05	0,5	0,5	1:10:10	1	0,9
0,01	1	1	1:100:100	0,4	0,49

Observamos que cuando la relación de interferencias es 1:100:100, los resultados son altos, no pudiendo aplicarse esta técnica.

Es de notar que la interferencia es debida al arseniato, no al silicato que bajo estas condiciones de acidez no es extraído con acetato de etilo.

En esta forma se puede determinar cuantitativamente fosfatos arseniados y silicatos en pequeñas concentraciones, cada uno en presencia de los otros dos.

## INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de la identificación y determinación de " fosfatos por métodos directos " tomando como base la capacidad de los ortofosfatos para coordinarse con el molibdato para dar compuestos heteropolifícidos de naturaleza oxidante, propiedad de gran importancia analítica colorimétrica.

Se comienza estudiando las condiciones de precipitación del grupo fosfato, arseniato y silicato realizando los ajustes necesarios de acidez, tiempo, temperaturas de digestión, espesor de reactivo, concentración del acelerante, condiciones de lavado del extracto orgánico y estabilidad del color.

Tomando como base esos valores se realizó un estudio de acidez en un amplio ámbito de concentraciones y normalidades, obteniéndose resultados satisfactorios para la continuación del trabajo.

Una vez formados los respectivos compuestos molibdicos (ferromolibdato, arsenomolibdato y silicomolibdato) se trata de sensibilizar aún más la reacción mediante el proceso de extracción líquido-líquido logrando extractos orgánicos coloreados más sensibles al observar. Se realiza entonces un estudio de extractores selectivos para cada grupo y la posibilidad de separar cada uno en un extracto orgánico.

La introducción de un reductor aprovechando la tendencia de estos compuestos heteropolifícidos para actuar sobre ellos dió como resultado una reacción colorimétrica más sensible. Se ensayaron varios reductores adoptándose el que mejor se ajusta a la técnica elegida.

Los ensayos de reducción se realizan en fase acuosa y en fase orgánica determinándose en esta última cuantitativamente fosfatos mediante lecturas de la absorbancia y porcentaje de transmisión en función de la concentración.

Se estudia la acción de complejos como el molibdato-tartárico en la precipitación del grupo y su aprovechamiento para eliminar interferencias.

## I - ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1. Identificación de fosfatos. Reacciones generales

Dentro del análisis químico general se reconocen los fosfatos mediante reacciones simples como las que se mencionan, en algunos casos específicas para fosfatos y en otros generalmente afines al grupo arseniato-silicato.

#### Identificación de fosfatos mediante:

##### 1) Nitrato de plata (1)

Los fosfatos reaccionan con el nitrato de plata dando precipitado amarillo.

##### 2) Cloruro de bario: (1)

En soluciones neutras la presencia de fosfatos se revela por un precipitado blanco, amorfo de fosfato de bario ( $\text{BaHPO}_4$ ).

##### 3) Cloruro férrico (1)

En presencia de acetato de sodio o de amonio el fosfato precipita con cloruro férrico (precipitado blanco-amarillo).

##### 4) Ácido metaestánico (1)

La adición de Zn metálico a una solución de fosfato en medio nítrico concentrado produce un producto de adsorción insoluble debido a la formación del ácido metaestánico que retiene el ácido fosfonalídico.

##### 5) Magnesio (1)



nina, luego de agregar agua.

#### **Molibdato de amonio y bencidina (1) (2)**

El ácido fosfomolibdico en medio acético reacciona con la bencidina oxidándola, reacción muy sensible, que no es afectada por los molibdatos normales, ni el ácido molibdico.

#### **Solución magnésiana (1) (3)**

Los fosfatos en presencia de esta solución ( $MgCl_2 \cdot 6NH_4Cl$ ,  $NH_4OH$ ) reaccionan dando un precipitado cristalino de fosfato amónico magnésico ( $PO_4(NH_4)Mg$ ).

Reacción semejante dan los arsenatos pudiendo identificarse con nitrato de plata en medio acético.

#### **Fosfovanadomolibdato (3)**

El metavanadato de amonio con molibdato de amonio y fosfatos da un color amarillo intenso.

#### **Reacción con molibdato de o-dianisidina e hidrazina (3)**

El ácido fosfomolibdico precipita con el molibdato de o-dianisidina dando un precipitado marrón el que al adicionar el hidrato de hidrazina reduce al molibdeno a azul y redissuelve el precipitado.

#### **Quinalizarina (4)**

Hann y Meyer (5) determinaron que un ligero exceso de fosfatos en una solución amoniacal saturada con fosfato amónico magnésico torna a la quinalizarina roja, mientras si el exceso es de magnesio esta se torna azul.

**11) Quinina (4)**

Los fosfatos pueden determinarse por la coloración amarilla producida por adición del reactivo ácido melfódico-quinina, aún en presencia de pequeñas cantidades de fosfatos.

2. Identificación de fosfatos con molibdato de sodio

Ya en 1826 Berzelius (6) reconoció la capacidad del ácido fosfórico para formar ácidos heteropolares de fórmula  $H_3P(Mo_3O_{10})_4$ .

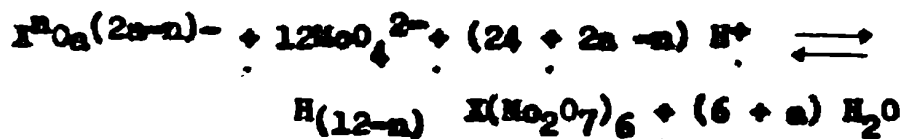
La formación de estos ácidos es explicada por Feigl (7) en el estudio de poliácidos; en los cuales los átomos de oxígeno son reemplazados por radicales ácidos, dependiendo de éste si se forma un isopoliácido (incorporación de radicales del mismo ácido) o un heteropoliácido (incorporación de radicales ácidos e anhídridos de otros ácidos).

Jander y Witmann (8) probaron con mediciones de conductividad, que a un determinado pH, una solución de molibdato de sodio recibe el agregado de aniones del tipo  $Mo_3O_{11}^{4-}$  o  $Mo_6O_{21}^{6-}$ .

Los ácidos de molibdeno se coordinan con facilidad con los ácidos fosfórico, arsénico y silico para dar heteropoliácidos.

Feigl (7) postula que estos compuestos se conocen como derivados de un hipotético ácido fosfórico de fórmula  $H_7(PO_6) = PO_4H_3 \cdot 2H_2O$  al que se reemplazan los átomos de oxígeno por grupos  $Mo_2O_7$  dando compuestos de fórmula:  $H_7(P(Mo_2O_7)_6)$ ;  $H_7(As(Mo_2O_7)_6)$ ;  $H_7(Si(Mo_2O_7)_6)$  y  $H_7(Ge(Mo_2O_7)_6)$ .

Wadelin y Mellon (9) en su trabajo de extracción mencionan a Rosenheim (10) quien formuló una ecuación de equilibrio para estos heteropoliácidos.



Donde X puede ser  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  o  $Ge^{4+}$ .

Vemos que un exceso de molibdato desplazará al equilibrio

hacia la derecha con la formación del complejo heteropolifosfórico.

Así mismo el equilibrio podría ser destruido con la incorporación de ácido oxálico. Este tiene afinidad para dar polifosfatos con los óxidos de molibdeno dando el ácido oxálico-molibdico  $(\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$  ó  $(2 \text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ . Así se consumiría el molibdato no permitiendo la precipitación del fosfato, salvo que hubiera un exceso muy grande de óxidos de molibdeno tal, que aún así el equilibrio fuera desplazado hacia la derecha. Este hecho es utilizable para la eliminación de fosfato como interferencia.

Tomando como base esta coordinación de los polifosfatos con los óxidos de molibdeno se obtuvo un método para el reconocimiento de fósforo, arsénico, silicio y germanio, los que dan a la solución una coloración amarilla cuyo aprovechamiento analítico se considerará.

En estos compuestos de coordinación el ácido molibdico a acrecentado su poder oxidante lo que hace que el complejo actúe sobre compuestos orgánicos e inorgánicos dando productos reducidos coloreados que permiten aún mejor la determinación cuando las cantidades a investigar son pequeñas.

Bereblum y Chain (11) estudiaron la reducción del ácido molibdico en ausencia de fosfatos y la aceleración de la misma con la introducción de éste en un amplio margen de acidez.

Feigl en un trabajo del año 1922 consideró esta reacción como catalítica, lo que confirmó el trabajo de Bereblum y Chain (11).

#### Precipitación del fosfomolibdato de amonio

Los ortofosfatos son tratados en medio ácido con solución de molibdato de amonio en exceso obteniéndose un precipitado amarillo de fórmula  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

triamónica con una o dos moléculas de ácido nítrico  $(\text{NH}_4)_3 (\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4) \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Stockdale (12) sostiene que el compuesto que aparece es la sal diamónica la que por lavados con nitrato de amonio pasa fácilmente a triamónica  $(\text{NH}_4)_3 (\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4)$  con decrecimiento del pH de la solución usada.

### Efectos del reactivo y del medio

Factores importantes en la reacción son la concentración de reactivo y de ácido mineral que se adiciona.

Si la cantidad del primario es pequeña y la de ácido es grande, parte del fosfato quedará resuspendida en solución. Si el exceso es de reactivo se obtendrán precipitados pesados.

Existen distintas opiniones acerca del ácido mineral a usarse. Así Stockdale (12) aconseja el uso del ácido nítrico. Otros autores prefieren el uso del ácido clorhídrico con los que obtienen mejores valores por ejemplo que con sulfúrico (9).

Wadalin y Mellen (13) usaron los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico indistintamente, sin tener variación de resultados. Los textos clásicos mencionan el uso del ácido nítrico o sulfúrico.

La acidez del medio es un factor de importancia no tanto en la parte de precipitación, como sí en la parte reducción, como ya veremos.

A continuación se da en un cuadro los ácidos minerales usados y el rango de acidez para la precipitación aconsejado por distintos autores.

Autor	Acido mineral	Normalidad final
Bareblum y Chain (14)	$\text{SO}_4\text{H}_2$	0,05 - 1,5 N
Bolts y Mallon (15)	$\text{SO}_4\text{H}_2$	1 N
Charlot (16)	$\text{SO}_4\text{H}_2$	0,75 - 1,25 N
Dickman y Bray (17)	$\text{ClH}$	0,1N - 1 N
Jackson (18)	$\text{ClH}$	0,39 - 0,7 N
Jackson (18)	$\text{SO}_4\text{H}_2$	0,39 N
Stockdale (12)	$\text{NO}_3\text{H}$	
Truog y Meyer	$\text{SO}_4\text{H}_2$	0,4 N
Wadalin-Mallon (9) (13)	$\text{ClH}$	0,8 - 1,6 N

### Efectos del acelerante ( $\text{NO}_3\text{NH}_4$ ) o ( $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ )

La cantidad de nitrato de amonio sostiene Stockdale (12) es importante cuando la cantidad de ácido nítrico es muy grande. Su presencia provoca precipitados de tipo coloidal difíciles de filtrar.

Con pequeñas cantidades de acelerante se incrementa la formación de ácido molibídico disminuyendo la de fosfomolibídico.

### Efectos de la temperatura

Stockdale (12) realizó estudios de precipitación del fosfato monopotásico con precipitaciones de una hora. Los resultados obtenidos en el intervalo 30-70° C fueron satisfactorios; a 80° C son 2 % más altos que los normales, llegando a establecer que 70° C es la temperatura más alta a la que debe llegarse para obtener un fosfomolibdato puro. El adopta en su trabajo como temperatura standard 60° C. El ámbito de temperatura de los textos generales es de 20-45 ° C.

Bolts y Mallen (19) trabajan a 60° C aconsejando la precipitación a temperatura ambiente para evitar contaminación con sílice o descomposición de otras sales.

#### Lavado del precipitado de fosfomolibdato

Los lavados con agua ocasionan generalmente pérdidas del precipitado. Cuando se realizan filtraciones se arrastran pequeñas partículas blancas muy finas a través del filtro.

La adición de un electrolito al agua de lavado evita este problema.

#### Concentración de fósforo

Dentro de un rango de concentraciones podemos medir colorimétricamente la cantidad de fósforo presente como compuesto heteropolar "amarillo".

Si las concentraciones de fósforo son muy pequeñas debemos recurrir a la formación del complejo azul que se obtiene mediante la reducción del amarillo. Este es más sensible para detectar ya sea por el observador o mediante mediciones en aparatos. En el punto siguiente que trata sobre reducción tocárense este punto con más precisión.

Todos estos factores que hemos considerado son en mayor o menor grado importantes para realizar un ajuste de técnica en el trabajo. Dicho ajuste será necesario reconsiderarlo en las distintas etapas, "reducción y extracción" .

### 3 - Reducción

La acción oxidante de los heteropolifosfatos sobre compuestos orgánicos e inorgánicos origina uno de los métodos más utilizados para la determinación de pequeñas cantidades de ciertos elementos como fósforo, arsénico, silicio y germanio. Este método es conocido como " azul de molibdeno ". La intensidad del color es proporcional al elemento presente.

La naturaleza y composición del producto reducido es incierta; algunos autores sostienen que el sistema formado es un sistema coloidal.

Berzelius (20) en 1826 obtiene un sólido azul por acción del molibdato de amonio con cloruro de molibdeno cuya fórmula anuncia  $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Hildebrand (21) y Mathmann (22) llaman al compuesto molibdenyl molibdato de fórmula  $(\text{MoO}_2)_2 \text{MoO}_4$ .

Deniges (23) expresa este complejo reducido como  $\text{H}_3 \text{XO}_4 (4\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2)_2$  donde X puede ser fósforo o arsénico.

Otros autores expresan el equilibrio como:  
Ácido fosfomolibdico + cloruro estannoso = azul de molibdeno + cloruro estánico.

Gupenberg en 1929 expresa que sólo seis de los doce átomos de molibdeno en el fosfomolibdato son reducidos.

Alger (24) sostiene que el producto final es  $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{Mo}_6\text{O}_{17}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  donde  $x = 19$ .

#### a) Estudio de reductoras

Muchos autores han trabajado con este método, los objetivos en algunos casos fué la determinación de ciertas sustancias reductoras, y en otros la identificación y determinación del átomo central del



heteropoliácido.

En 1887 Ormond (25) menciona por primera vez la reducción del fosfomolibdico con cloruro estannoso para dar una solución azul.

1911 Passerini (26) utiliza el ácido gálico.

1914 Taylor y Muller (11) introducen el método colorimétrico basado en la reducción del fosfomolibdato.

1920 Wu (27) usa el ácido iódhídrico; Ball Deisy (28) la hidroquinona en medio alcalino y Deniges (23) modifica las condiciones de trabajo para lograr una reacción más sensiblemente cuantitativa y publica un largo número de modificaciones.

1922 Losana (29) utiliza el tiosulfato de sodio y Huggs (30) hace una modificación del método utilizado por Ball Deisy trabajando en medio ácido.

1924 Benedict y Theis (31) revelaron el calor aplicando el mismo método de Ball Deisy y Huggs pero revelando el color en caliente.

1925 Fink Subbarow (32) usaron ácido aminonaftol sulfónico muy empleado en análisis clínicos.

1927 Kuttner y Cohen (33) usaron cloruro estannoso.

1928 Deniges (34) continúa sus estudios modificando aún más sus técnicas.

1929 Truog y Meyer (35) quienes trabajan con cloruro estannoso estudiando los efectos del aluminio, calcio, hierro, manganeso, magnesio y nitratos sobre la intensidad del color.

1933 van der Lingen (36) utilizó el p. metil aminofenol.

Feigl (37) usó la benmidina en solución amoniacal y ácido tartárico para prevenir interferencias.

1938 Bereblum y Chain (14) utilizan el cloruro estannoso.

1940 Dickman y Bray (17) recomiendan el uso del ácido clorhídrico en el reactivo. En este año ya se habla de dos métodos el de Truog-Meyer y el de Kuttner (que luego modificó Youngburg). La diferencia entre ambos radica en el uso de mayor cantidad de reactivo y de reductor.

1942 Sideris (38) usó cloruro estannoso en su técnica.

1944 Sumner J.R. (39) sugirió el uso del sulfato ferroso mencionando que en este método no es necesario el uso de grandes cantidades de ácido pues no se produce hidrólisis, mientras que con el cloruro estannoso debe usarse.

1946 Lowry O.R. y Lopez (40) sugieren el uso del ácido ascórbico.

1951 Rochstein y Herron (41) utilizan el sulfato ferroso.

1953 Codell y Kikula (42) el cloruro estannoso; Lake y Campbell el sulfato de hidrazina; Chalmers (43) sulfato ferroso amoniacal y Tamesky y Shoir (44) el bisulfito de sodio.

1956 Loeche y Bolts (45) usaron cloruro estannoso.

1958 Chalmers y Thompson (46) el sulfato ferroso amoniacal y Kalmertein y Epstein (47) el bisulfito de sodio.

Lucena Conde y Prat (76) recomiendan el uso de soluciones que contienen molibdeno en dos estados de valencia evitando así el uso de un reductor. El reactivo debe contener  $Mo^{6+}$  y  $Mo^{5+}$  ambos dan coloración azul con fosfatos mientras que separados no lo hacen.

1961 Sims (48) utiliza el sulfato de hidrazina.

b) Influencia de la acidez

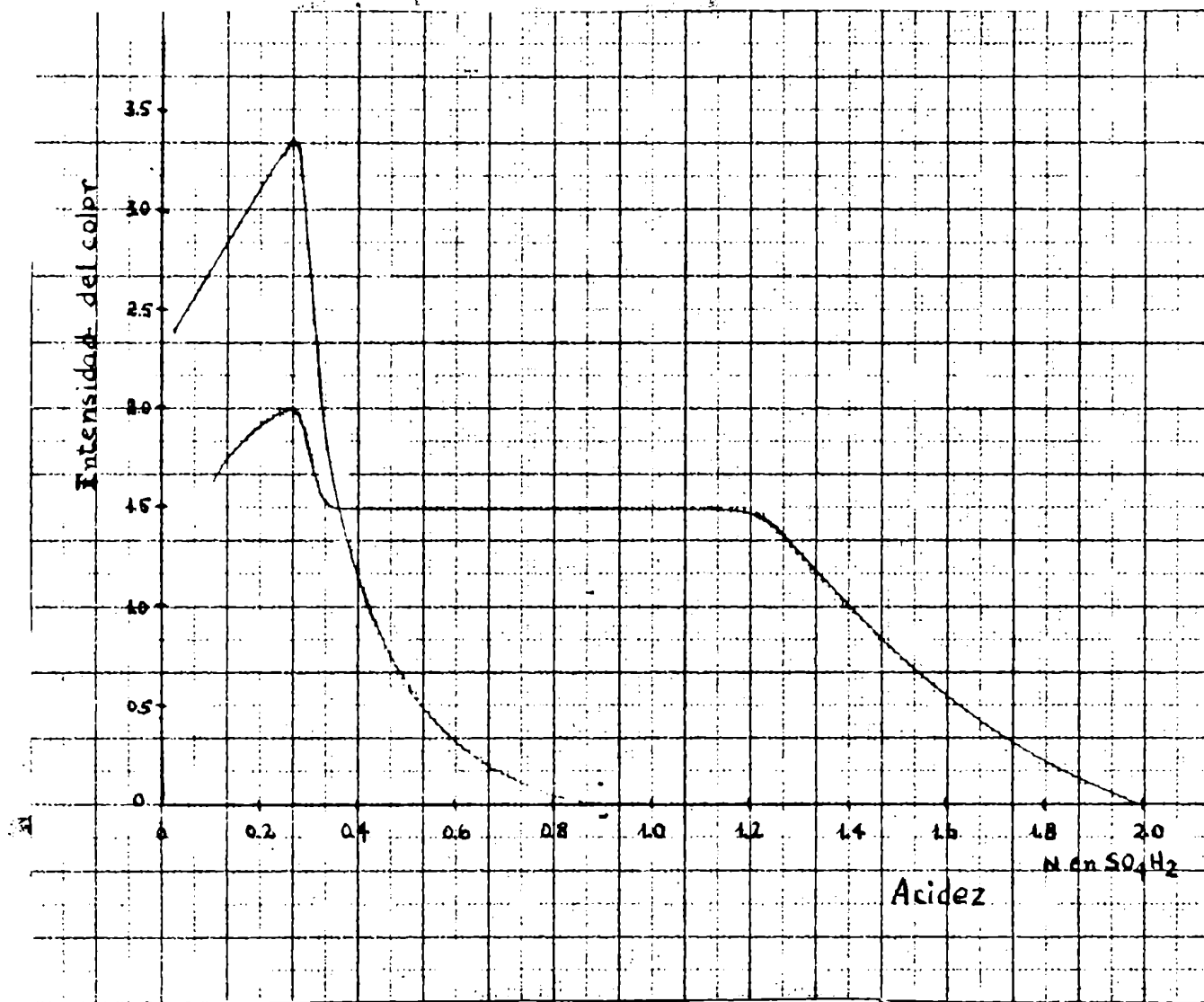
La interacción del ácido molibdíco con los fosfatos para dar heteropoliácidos se realiza en medio ácido. La presencia de un reductor da como resultado un compuesto final coloreado proporcional a la cantidad del compuesto presente.

El ácido molibdíco en igual medio también reacciona dando la misma coloración. Cuando este combina con los ácidos para dar heteropoliácidos su poder oxidante es incrementado notablemente. Feigl (7) menciona este efecto como una reacción catalítica.

Bereblum y Chain (11) realizan un estudio completo sobre la acción de los fosfatos en la reducción del ácido molibdíco y los efectos de la acidez en la intensidad del color. Obtiene un máximo de reducción en medio 0,2 N de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  usando como agente reductor cloruro estannoso comprobando que el poder de reducción del ácido molibdíco disminuye notablemente, hasta llegar a cero, con un aumento de acidez del medio. Por lo tanto la velocidad de reducción depende del medio ácido y de la naturaleza del reductor. Incorporando los fosfatos tuvo como resultado:

- a) La velocidad del ácido molibdíco es fuertemente acelerada.
- b) La aceleración ocurre en un amplio rango de acidez, pero disminuye a medida que esta crece.
- c) El punto final no es alcanzado hasta después de 30 minutos en un medio 0,5N e después de varios días si es 1 N.  
Con cloruro estannoso la reducción es rápida y puede determinarse en el momento.
- d) La naturaleza y concentración del reductor influye sobre el efecto acelerante del fosfato y el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio.

Medida de la intensidad del color en función de la acidez (11).



Debemos considerar dos puntos de interés:

- 1) La existencia de una zona limitada de acidez en la cual pueden hacerse determinaciones cuantitativas de fosfatos: entre 0,6 y 1,0 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Osmond (25) en sus trabajos se refiere a la existencia de dicha zona, que denomina "zona de estabilidad ácida" proporcional a la concentración de fósforo. El aumento de acidez causa una marcada disminución del color.

2) En un medio 0,2 N en sulfúrico, la intensidad del color revelado es muy marcada, debido a la reducción del ácido mofbdico.

Un ensayo semejante realizaron Bolts y Mellon (15) con sulfato de hidrazina como reductor. Mantuvieron la cantidad de molibdato y de reductor constante, variando la cantidad de ácido entre 0,25 a 1,5 N en sulfúrico. A 0,25 N la coloración era intensa no pudiendo determinarse cuantitativamente. Encontraron que entre 0,7-1,25 N era la concentración óptima en la que se obtuvieron valores reproducibles.

La acidez del medio generalmente está determinada por la cantidad de ácido agregada al reactivo mofbdico.

Si la cantidad del molibdato es aumentada debe hacerse lo mismo con la de ácido para evitar la reducción del ácido mofbdico sin alterar la concentración de fosfatos.

La cantidad de reductor debe ser selectiva y no en exceso para que no reduzca el molibdato.

La reducción puede hacerse en medio acuoso o en medio orgánico, lográndose en este último una mayor sensibilidad. El medio ácido como acabamos de ver tiene gran influencia en la estabilidad del color. Existen otros factores que ejercen variables a considerar.

c) Influencia del tiempo y temperatura sobre el color.

Estos dos factores depende de cada reductor. El cloruro estannoso es el más sensible y requiere menor tiempo de revelado,

pero tiene la desventaja de enturbiarse especialmente en concentraciones de fósforo muy bajas y el color es inestable.

Otros reductores si bien son más estables y los excesos de ellos no afectan la intensidad del color, necesitan altas temperaturas y tiempos para revelarlo.

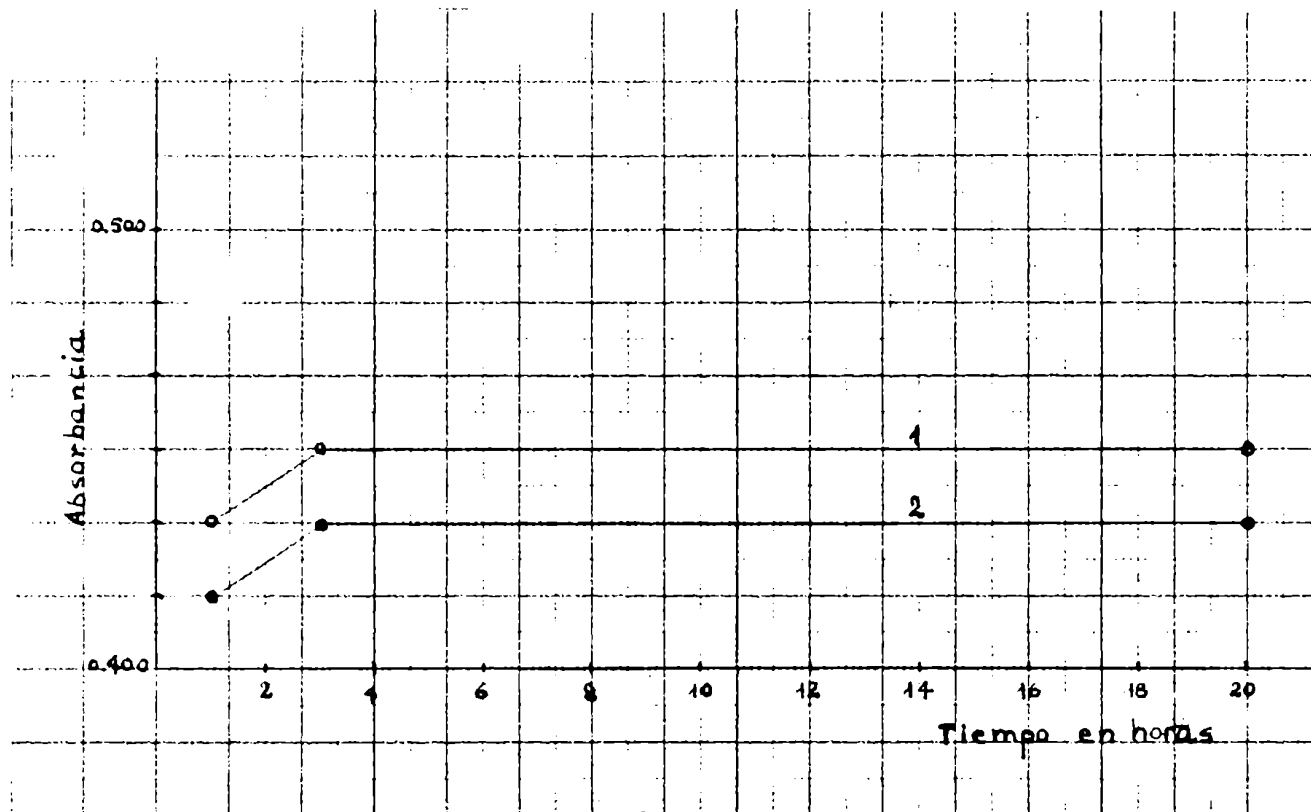
Podemos observar en el cuadro la influencia con tres reductores y su estabilidad.

	$Cl_2Sn.$	Ac. naftol sulfónico	hidroquinona
Tiempo	3'	30'	25'
Temperatura (ambas de revelado)	20-25° C	20-25° C	100° C
Estabilidad	15'	cambia	10 h.
Exceso reactivo	decrece	-	-
Exceso reductor	se incrementa	-	-

Lueck y Bolts (20) trabajaron con cloruro estannoso midiendo soluciones de concentración 0,5 p.p.m. de fósforo obtuvieron los siguientes valores de absorbancia con el tiempo.

Tiempo	5	10	20	30	45	60	90
Absorbancia	0,359	0,359	0,358	0,356	0,353	0,350	0,344

Efectos del tiempo de digestión con la intensidad del color y la estabilidad. Reductor: hidroquinona (49)



1 - 15 minutos de digestión

2 - 30 minutos de digestión

Si los tiempos de digestión son duplicados entre la edición del sulfite y la hidroquinona se produce un pequeño cambio en la intensidad del color, el que es estable per horas. La hidroquinona es uno de los reductores más estables.

### Interferencias en el color

Es importante tener en cuenta la presencia de ciertos iones que pueden influir en la determinación del color. Así por ejemplo la presencia de  $Pb^{2+}$  y  $Ba$  interfieren en medio sulfúrico provocando turbidez.

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  molestan por el color.

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución ácida convierte a los molibdatos en permolibdatos inhibiendo la reacción.

Otros como fluoruros, tartratos, citratos forman complejos difíciles de reducir.

Deben tenerse en cuenta aquellas que alteran la acidez del medio como ácidos, álcalis e buffers.

d) Tabla de iones que interfieren

Ion	Agregado	Concentrac P.P.M.	Error %	Cent. P. determinadas
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}_2\text{Ba}$	1.000	precip.	0
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.000	precip.	0
$\text{Sb}^{3+}$	$\text{SbCl}_3$	1.000	turbides	0
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{BiCl}_3$	1.000	turbides	0
$\text{Sn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SnCl}_4$	100	18,5	0
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	0	200
$\text{AsO}_3^{3-}$	$\text{Na}_2\text{H AsO}_3$	200	65	0
$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Na}_2\text{H AsO}_4$	40	sup.100	0
$\text{ClO}_4^-$	$\text{KClO}_4$	1.000	2,5	500
$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	200	20,0	0
$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	40	8,0	10
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.000	3,5	500

Ruttner y Cohen (33) estudiaron los efectos de inhibición



en la coloración, producidos por el nitrito de sodio, citrato de sodio, oxalato de sodio y fluoruro de sodio, usando como reductor cloruro estannoso.

<u>Nitrito de sodio</u>	<u>Inhibición</u>
0,1 M	completa
0,01 M	completa
0,001 M	marcada
0,0002 M	ligera

<u>Citrato de sodio</u>	
0,04 M	completa
0,01 M	moderada
0,004 M	no

<u>Fluoruro de sodio</u>	
0,1 M	completa
0,05 M	moderada

Las concentraciones de ácido dadas son concentraciones finales.

Bereblum y Chain (14) eliminó parte de estas interferencias aumentando la cantidad de molibdato y de agente reductor. Así el nitrito de sodio interfiere débilmente en la concentración 0,1 M, el citrato de sodio en la 0,04 M y oxalato y fluoruro de sodio no molestan.

Debemos destacar que Bereblum y Chain trabajaron en el extracto orgánico (butanol) del que logran eliminar parte de las interferencias por lavados con solución sulfúrica 1 N.

Los textos de estudio dan como reductores clásicos el sulfato ferroso, cloruro estannoso, benzidina, sulfato de hidrazina e hidroquinona.

#### **4. Extracción**

##### **a) Generalidades:**

Una característica de los heteropolifidos es la solubilidad en solventes orgánicos. Por esta razón la extracción líquido-líquido ha sido usada como método separativo y determinativo para estos complejos en un sin número de trabajos con distintas aplicaciones.

Serogie (50) y Kaggia (51) encontraron que los solventes oxigenados como ésteres, cetonas, aldehidos, éteres eran excelentes extractores, no así los del tipo disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno, tolueno.

Las determinaciones cuantitativas por medidas de la absorción en medio acuoso ofrecían inconvenientes, y errores de consideración debido a la alta absorción del reactivo molibdeno. La introducción de extracción líquido-líquido permitió separar los complejos del ácido molibdeno, quedando este remanente en la fase acuosa, evitándose las interferencias en las mediciones de absorción por reducción de éste.

Varios son los autores que utilizaron la extracción para el desarrollo de sus trabajos, variando el número y tipo de extractores.

Acetato de Etilo: Stall (52) lo utiliza en 1938 para separar el fosfomolibdeno del silicomolibdeno.

Eter y Ortis (53) realizan mediciones de silicio después de extraer con acetato de etilo iódico y arsénico.

Keto (54) utiliza el acetato de butilo para la misma separación.

Eter etílico: Pousignes (55) utiliza para determinar arsénico, basándose en el trabajo de Cepaux (56) quien separa el ió-

fero. La dificultad que se encuentra con el uso de este extractor es la formación de tres capas, con una interfase viscosa de espesor proporcional a la cantidad de fósforo o arsénico.

1. butanol: es uno de los solventes más usados a través de los años en que se trabajó con extracción de complejos de este tipo. Berelium y Chain (11) lo utilizan para fosfatos, Wadalin y Mellon (57) para determinar arsénico.
2. metil-1 propanol: es un extractor para fósforo; fué usado en sus trabajos por Berelium y Chain (11) y Sideris (38).
3. metil 1-butanol: Rainbow (58) en 1946 probó su efectividad en la extracción del complejo de fósforo.  
1 octanol: Schaffer, Fong y Kirk (59) estudiaron las ventajas en la extracción de fósforo con respecto al 2 metil- 1 propanol, el que puede incorporar a la capa orgánica materiales extraños.  
Butanol-cloroformo: Farrer y Muir (60) lo usan como selectivo para separar el fósforo, de silicio y arsénico.

#### b) Extracción fosfomolibdato de selenio

Berzelius (6) dió a conocer al fósforo como el primer elemento que actúa como átomo central en los heteropolíidos y como ejemplo tipo del comportamiento de dicho grupo.

En la tabla siguiente podemos observar el poder de extracción de una serie de solventes frente al fósforo y sus interferencias clásicas arsénico, silicio y germanio.

Solvente	P.(25 µg)	As(100 µg)	Si(100 µg)	Ge(100 µg)
1-butanol	0.328	0.530	0.612	0.204
2 metil-1 propanol	0.356	0.500	0.536	0.245
1 pentanol	0.315	0.302	0.641	0.091
Acetato etile	0.295	0.088	0.005	0.003
Acetato butilo	0.310	0.020	0.002	0.006
Eter etilico	0.307	0.003	0.003	0.002
Cloroformo	0	0	0	0
Tetracloruro de carbono	0	0	0	0

Los valores de absorbancia son dados a 350 mµ.

Los resultados nos demuestran que solamente los solventes originados sirven como extractores y que de ellos el acetato de butilo es el más selectivo para fósforo.

Akhseev R.I. (62) demostró que el método más satisfactorio para la extracción de fosfomolibdico era el uso de una mezcla de butanol-cloroformo.

Nadalin y Mellon (57) comprobaron que este sistema no estaba libre de interferencias de arsénico, silicio y germanio. Estudiaron la proporción de 1 butanol en la solución extractora.

**solución extractora.**

Con esta concentración Wadalin y Mallon (9) lograron determinar 25 ng de  $P^{5+}$  en presencia de 4 ng de  $As^{5+}$ , 5 ng de  $Si^{4+}$  y 1 ng de  $Ce^{4+}$ .

**Extracción de fosfomolibdato en presencia de silicio molibdato (61)**

Concentración de fosfato inicial: 500  $\mu\text{g}/2 \text{ ml}$ .

Concentración de silicato inicial: 57  $\mu\text{g}/2 \text{ ml}$ .

**Reconocimiento en fase acuosa después de la extracción**

Solvente	Fosfato $\mu\text{g}$	Silicato $\mu\text{g}$
Acetato Etilo	< 5	57
Acetato n-propilo	< 5	57
Acetato isopropilo	< 5	57
Acetato n-butilo	< 5	57
Acetato isobutilo	< 5	56
n-amyl acetate	500	56
Eter dietílico	250	57
Eter dibutílico	350	56

El fosfomolibdato es extraído de la fase acuosa con todos los solventes ensayados, menos el acetato n-amílico, el eter dietílico y el dibutílico.

Extracción completa considerando los límites experimentales se obtuvo con acetato de etilo, acetato n-propilo, acetato isopropilo, acetato n-butilo y acetato de isobutilo.

Silicocolibáto no fué extraído con ninguno de estos solventes en estas condiciones.

Paul y Fover (61) realizaron estudios de extracción con acetato de etilo para fósforo y silicio.

Muro y Ortis (53) estudiaron la separación de silicio de fósforo y arsénico en un pH riguroso usando como extractos acetato de etilo.

## 5 - Interferencias

Existen una serie de iones que interfieren en la determinación de los heteropolifosfatos.

Esta interferencia se manifiesta en formas distintas; así  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  lo hacen por formación de precipitados con el medio sulfúrico;  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  por dar turbidas, otros como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  por ser coloreados y enmascarar la coloración de la reacción.

En este punto veremos aquellos que interfieren por dar reacción semejante.

Silicio, arsénico, germanio y fósforo se combinan con el ácido molibdenico dando los correspondientes complejos. Así en una determinación de uno de ellos se encontrará la interferencia de los otros obteniéndose valores erróneos. Por lo tanto debemos tratar de eliminarlos en cada caso.

Dennis y Johnson (63); Luke y Campbell (64) realizan trabajos de determinación de fósforo, para lo cual eliminan el arsénico, silicio y germanio por volatilización de sus haluros.

Bell, Carr y Krantz (65) precipitan primero al fósforo como fosfato amónico magnésico.

La introducción de solventes selectivos brindó otro medio de separación. Goto Kakita (66) separan el arsénico del fósforo, extrayendo este último con una mezcla de solventes como alcohol y acetato de amilo, alcohol y acetato de butilo.

Hure y Ortis (53) separan con acetato de etilo al silicio del fósforo.

Ya hemos citado otros autores en el punto 4 de este trabajo, que realizan separación por extracción líquido-líquido.

Quedan a considerar aquellos iones cuya presencia impiden la formación de los heteropolifosfatos por formación de otro tipo de complejos.

Acido tartárico: su presencia compleja al  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{SiO}_3^{2-}$  en tal forma que no pueden formar el correspondiente heteropolifosfato, pero no lo bastante como para impedir la formación del fosfomolibdato.

Acido oxálico y ácido cítrico: insensibilizan la coloración del fósforo y permiten separar éste de arsénico y silicio a los que no afecta. Charlot (16) logra determinar una parte de silicio en cinco partes de fósforo. Schwartz (67), Sosa y Rogers (68) complejan el fósforo con ellos para determinar silicio.

Feigl (2) realizó medidas de sensibilidad para fósforo obteniendo con el reactivo molibdato  $\text{LI} = 1,25 \mu\text{g P}_2\text{O}_5$   $\text{IG} = 1/40.000$  y con el reactivo molibdato-tartárico  $\text{LI} = 1,5 \mu\text{g P}_2\text{O}_5$   $\text{IG} = 1/33.000$ . Charlot (16) obtuvo valores iguales con ambos reactivos.



## 6. Determinación

### a) Métodos gravimétricos (3)

#### Fosfonolibdato de amonio:

Este método no es muy recomendado para "análisis gravimétrico" de cantidades muy grandes de fósforo; se aconseja su uso hasta concentraciones no mayores a 10 mg. las técnicas de precipitación ya las hemos visto a través del trabajo.

#### Fosfato amónico magnésico:

Este método consiste en la precipitación de fosfatos con solución magnésica en medio amoniacal.

El pH debe ser rigurosamente controlado para evitar coprecipitaciones que inducen a errores al calcinar.

#### Otras precipitaciones:

Los fosfatos pueden precipitarse como fosfonolibdato de urania (69).

El acetato de uranilo precipita a los fosfatos, los que calcinados pasan a pirofosfatos de uranilo (70).

Molibdato de quinolina precipita con los fosfatos; este método se utiliza para cantidades menores a 10 µg de fósforo (71). Como base también ha sido usada la estronina (Belcher).

### b) Métodos volumétricos

Titulación del fosfonolibdato de amonio precipitado.

ses formados.

- 2) Alcalimétricos: el precipitado es disuelto en una cantidad determinada de solución hidróxido de sodio valorada y el exceso se titula con solución de clorhídrico y fenolftaleína como indicador.

#### Valoración con EDTA.

Se precipitan los fosfatos como fosfato amónico magnésico con una cantidad conocida de ión magnesio. El exceso de éste es titulado con solución valorada de EDTA usando Eriochrome Black T como indicador.

#### Titulación por neutralización

Una solución de ortofosfórico o alguna sal alcalina de éste pueden determinarse acidificando a pH menor que 3.0 y titular con solución valorada de hidróxido de sodio (libre de carbonatos).

La base consumida entre el punto final correspondiente al intervalo  $\text{HPO}_4^{2-}$  (pH  $\approx$  4.6) y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (pH  $\approx$  9.2) nos dará la cantidad de ortofosfatos presente.

#### Titulación por precipitación

Determinar amperométricamente fosfatos precipitándolos como uranyl fosfato de potasio.

#### e) Métodos fotométricos

Se basan en la medida de la absorbancia de los compuestos coloreados.

Azul de malibano.

Trataremos este método por separado.

Fosfomolibdato de amonio

ción de ortofosfatos con molibdatos.

#### **Fosfovanadomolibdato**

La precipitación de fosfatos con molibdato en presencia de vanadatos produce una coloración amarilla intensa. Este método es usado alternativamente con el azul de molibdeno.

#### **Espectrográficamente**

Esta técnica es especialmente usada en el análisis de productos del petróleo. Tiene la ventaja de ser una determinación rápida comparada con los otros métodos (72).

#### **Fotometría de llama**

Todos los cationes presentes en la muestra deben reemplazarse por iones hidrógeno por pasaje a través de una resina de intercambio catiónica.

Se agrega una solución valorada de calcio y se mide la intensidad de la llama del calcio. Esta decrece linealmente con la concentración de fosfato (73).

#### **a) Análisis radioactivos**

Una muestra que contiene fósforo y un patrón son irradiadas. Foster y Gaitanis (77) recomiendan el uso de fosfato mono amónico como patrón.

lado por la acción de un agente reductor.

Mellen y Bolts (74) indicaron que la relación entre  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Mo}^{5+}$  en la reducción era de 2:1 .

Una variable interesante en el método fué descrita por Zincke (75) quien en lugar de usar un agente reductor utiliza una mezcla de dos soluciones ácidas que contienen respectivamente molibdeno metálico y anhídrido molibídico una y la otra anhídrido molibídico solo. Este reactivo es de color azul y al agregarse a una solución de fosfatos desaparece el color, el que al calentar reaparece en forma proporcional al fosfato presente.

Lucena, Conde y Pratt (76) prepararon un reactivo semejante.

Wadelin y Mellon (9) determinaron, a 310 m $\mu$  usando butanol como extractor, la intensidad del amarillo.

Pulicron determinar 25  $\mu\text{g}$  de fósforo en presencia de 4 mg de arsénico, 1 mg de germanio y 5 mg de silicio usando como extractor la mezcla de butanol (20 %) - cloroformo.

## II - PORTE EXPERIMENTAL

### Precipitación de fosfatos con reactivo molibdíco en medio nítrico

Se utiliza una solución de fosfato diésico 1 mg/ml.

#### Preparación de las soluciones

Solución de fosfato 1 mg/ml: Se disuelven 3,76 g de fosfato diésico ( $\text{PO}_4\text{HNa}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ ) p.a. en agua destilada y se lleva a un litro.

Control de la concentración de la solución: se realiza valorando el fosfato amónico magnésico precipitado y disuelto en ácido clorhídrico, con EDTA, usando Eriochrome Black T como indicador.

Solución de reactivo (medio nítrico): Se disuelve 12,5 g de molibdato de amonio y 18,75 g de nitrato de amonio en 175 ml de agua destilada. Adicionar 75 ml de ácido nítrico concentrado. Agitar y filtrar.

Se parte del permolibdato de amonio  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6, 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ensayos de precipitación

Se coloca en un tubo de ensayo 1 ml de solución de fosfato diésico 1 mg/ml. Se calienta a baño maría a  $60^\circ\text{C}$  y lentamente se le agregan 2 ml de reactivo molibdíco. Se deja a baño maría durante 10 minutos.

Se forma un precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio.

Se adopta como técnicas:

1 ml de solución  $\text{PO}_4^{3-}$  1 mg/ml

2 ml de reactivo molibdíco

Límite de identificación de la reacción

Se parte de la solución original 1 mg/ml usando la técnica mencionada.

Soluciones	Vol. de reacción	Concentración de la solución	Resultado
Sol. original	1 ml	1 mg/ml	positivo
1ª dilución	1 ml	0,1 mg/ml	positivo
2ª dilución	1 ml	0,01 mg/ml	negativo

$$L_i = 100 \mu\text{g}$$

$$L_o = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

Ensayo en blanco: negativo

1 ml de agua destilada

2 ml de reactivo molibdeno

Precipitación de fosfatos con reactivo molibdeno en medio sulfúrico

Se utiliza una solución de fosfato 1 mg/ml .

Preparación del reactivo molibdeno (medio sulfúrico): Se disuelven en un vaso 12,5 g de molibdato de amonio en 200 ml. de agua (A). En otro vaso se adicionan 125 g de sulfato de amonio, 150 ml de ácido sulfúrico concentrado y 100 ml de agua. Mascular bien hasta disolución (B).

Se enfrían ambas soluciones y se agrega la solución A a la B lentamente y agitando. Llevar a 500 ml con agua destilada. Dejar reposar 24 horas en un frasco protegiéndolo de la luz.

Ensayo de precipitación

Técnicas:

1 ml de solución de  $PO_4^{3-}$  1 mg/ml

2 ml de Reactivo 10,8 N en  $SO_4H_2$

Resultado: No se obtuvo precipitación al calentamiento.

Ensayos con nuevos reactivos

Considerando el efecto retardador del ácido sulfúrico en la precipitación se reduce la concentración de ácido. (Reactivo 10,8 N en  $SO_4H_2$  . Ensayado).

Ensayo N° 1

Se reduce la cantidad de ácido sulfúrico a 100 ml. en la preparación del reactivo dado.

Reactivo 7,2 N en  $SO_4H_2$  .

Resultado: negativo

Ensayo N° 2

Se reduce la cantidad de ácido a 50 ml.

Reactivo 3,6 N en  $SO_4H_2$

Resultado: positivo

Ensayo N° 3

Cantidad de ácido sulfúrico agregado 25 ml.

Reactivo 1,8 N en  $SO_4H_2$

Resultado: positivo

Se adopta para la continuación del trabajo el Reactivo 3,6 N en  $SO_4H_2$ .

Límite de sensibilidad para fosfatos

Solución de partida: solución de fosfatos 1 mg/ml.

Técnica: En un tubo de ensayo se coloca 1 ml de solución problema. Se calienta a baño maría a 60° C y se adiciona el reactivo. Dejar 10' . Se procede en igual forma con las diluciones.

Soluciones	Concentración de las soluciones	Volumen de reacción	Resultado
Sol. original	1 mg/ml	1 ml.	positivo
1ª dilución	0,1 mg/ml	1 ml	positivo
2ª dilución	0,01 mg/ml	1 ml	negativo
blanco	-	1 ml	negativo

$$LI = 100 \text{ mg}$$

$$LC = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

Ajuste de sensibilidad

Técnica:

0,5 ml de solución de fosfatos

1 ml reactivo

Soluciones	Concentración de la solución	Volumen de reacción	Resultado
Sol. original	1 mg/ml	0,5 ml	positivo
1ª dilución	0,1 mg/ml	0,5 ml	positivo
2ª dilución	0,01 mg/ml	0,5 ml	negativo
blanco	-	0,5 ml	negativo



Ensayos de precipitación de arseniatos y silicatos.

Preparación de soluciones

Solución de arseniato 1 mg/ml

Se disuelven 3,053 g de arseniato de sodio ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) p.a. en 100 ml de agua destilada y se lleva a un litro.

Solución de silicato 1 mg/ml

Se disuelven 1,6 g de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) p.a. en agua destilada y se lleva a 1 litro.

Ensayos de precipitación

Se realizan los ensayos en un volumen de 1 ml de soluciones 1 mg/ml utilizando 2 ml de reactivo, (medio sulfúrico) para la reacción.

Resultado: Silicatos y arseniatos dan reacción solamente a ebullición. Los primeros colorean la solución, los segundos el igual que los fosfatos precipitan.

Soluc. problema	Precipitación
$\text{PO}_4^{3-}$ 1 mg/ml	baño maría 60° C
$\text{SiO}_3^{2-}$ 1 mg/ml	a ebullición
$\text{AsO}_4^{3-}$ 1 mg/ml	a ebullición

Reactivo 3,6N  
en  $\text{SO}_4\text{H}_2$

Límite de sensibilidad para arseniatos

Técnica: 1 ml de solución de arseniatos 1 mg/ml  
2 ml de Reactivo molibdeno

Solución	Concentración de la solución	Volumen de reacción	Resultado
Sol. original	1 mg/ml	1 ml	positive
1 <sup>a</sup> dilución	0,1 mg/ml	1 ml	negative
blanco	-	1 ml	negative

$$LI = 1000 \mu\text{g}$$

$$LO = \frac{1000}{1 \times 10^6} = 10^{-3}$$

Límite de sensibilidad para silicatos

Técnica 1 ml de solución de silicatos 1 mg/ml

2 ml de Reactivo molíbdico

Solución	Concentración de la solución	Volumen de reacción	Resultado
Sol. original	1 mg/ml	1 ml	positive
1 <sup>a</sup> dilución	0,1 mg/ml	1 ml	negative
blanco	-	1 ml	negative

$$LI = 1000 \mu\text{g}$$

$$LO = \frac{1000}{1 \times 10^6} = 10^{-3}$$

Conservación de las soluciones

## Extracción con solventes orgánicos

### Ensayo con butanol como extractor

Se parte de soluciones que contienen:

fosfato	1 mg/ml
arseniato	1 mg/ml
silicato	1 mg/ml

### Técnica:

- 1 ml de solución problema (1 mg/ml)
- 2 ml de reactivo malfidico 3,6 N
- 4 ml de butanol

Se precipita en cada caso en las condiciones ya determinadas en el estudio que antecede. Una vez frío el medio se adicionan 4 ml de butanol. Se agita fuertemente, dejando separar ambas fases.

La coloración amarilla pasa de la fase acuosa a la orgánica; se ha producido la extracción del heteropolíido con butanol.

La extracción es positiva para los tres complejos pero cabe destacar que en el caso del fosfomolibdato se producen tres fases, una acuosa, una orgánica y una interfase en la que se encuentra el precipitado.

El arsenomolibdato y el silicomolibdato simplemente forman dos capas, una orgánica coloreada y una acuosa incolora.

### Volumen del extractor:

### Técnica simplificada:

- 1 ml de solución problema 1 mg/ml.
- 2 ml de reactivo
- ✓ ml. de butanol

Valores de V : 4 ml ; 3 ml ; 2 ml ; 1 ml .

Los resultados fueron positivos para todos los valores con las tres soluciones problema.

Es importante notar que a medida que decrece V la reacción se hace más visible al observador.

Ensayo con otras extracciones

Se parte de soluciones 1 mg/ml

Técnica:

- 1 ml de solución problema
- 2 ml de reactivo
- 2 ml de extracto

Eter etílico

	Resultado
Fosfatos (*)	positivo
Arseniatos	negativo
Silicatos	negativo

(\*) Los fosfatos con el eter etílico forman tres fases, una acuosa, una orgánica y una interfase.

Acetato de butilo

	Resultado
Fosfatos	positivo
Arseniatos	negativo
Silicatos	negativo

Acetato de etilo

	Resultado
Fosfatos	positivo

Arsenatos                      negativo  
Silicatos                        negativo

Adoptamos el butanol para los ensayos de sensibilidad por ser un extractor de los tres heteropolifosfatos.

Límite de sensibilidad para fosfatos, silicatos y arsenatos con butanol como extractor

Partimos de una solución de concentración 1 mg/ml

Técnica: (pág. 37 )

1 ml de solución 1 mg/ml  
2 ml de reactivo  
2 ml de butanol

Fosfatos

Soluciones	Volumen de reacción	Concentración de la solución	Resultado
Soluc. original	1 ml	1 mg/ml	positivo
1ª dilución	1 ml	0.1 mg/ml	positivo
2ª dilución	1 ml	0.01 mg/ml	negativo
blanco	1 ml	-	negativo

$$L_1 = 100 \mu\text{g}$$
$$L_2 = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

Arseniatos

Soluciones	Volumen de reacción	Concentración de la solución	Resultado
Soluc.original	1 ml	1 mg/ml	positivo
1 <sup>a</sup> dilución	1 ml	0.1 mg/ml	negativo
2 <sup>a</sup> dilución	1 ml	0.01 mg/ml	negativo
blanco	1 ml	-	negativo

$$LI = 1.000 \text{ mg}$$

$$LC = \frac{1.000}{1 \times 10^6} = 10^{-3}$$

Silicatos

Soluciones	Volumen de reacción	Concentración de la solución	Resultado
Soluc.original	1 ml.	1 mg/ml	positivo
1 <sup>a</sup> dilución	1 ml	0.1 mg/ml	negativo
blanco	1 ml	-	negativo

$$LI = 1.000 \text{ mg}$$

$$CL = \frac{1.000}{1 \times 10^6} = 10^{-3}$$

Reducción de heteropolifidos

Ensayos de reducción del fosfomolibdato de amonio

<u>Reductores</u>	Sulfato ferroso
<u>ensayados</u>	Bisulfito de sodio
	Ioduro de potasio
	Cloruro estannoso

Técnicas (pág. 37)

1 ml solución de fosfatos 1 mg/ml

2 ml reactivo malibídico

v' ml de reductor

Reducción en fase acuosa

Reductor	Vol. de reductor	Resultados
Sulfato ferroso	3 ml	Coloración débil
Bisulfito de sodio	3 ml	" "
Ioduro de potasio	0.5 ml	" intensa
Cloruro estannoso	0.2 ml	" muy fuerte

Reducción en fase orgánica (butanol)

Reductor	Vol. solvente	Vol. reductor	Resultado
Sulfato ferroso	1 ml	3	Color. débil
Bisulfito de sodio	1 ml	3	" "
Ioduro de potasio	1 ml	0.5	" muy intensa
Cloruro estannoso	1 ml	0.2	" muy fuerte

Observaciones:

El sulfato ferroso y el bisulfito de sodio son reductores débiles y es necesario el uso de volúmenes mayores.

El ioduro de potasio en esas condiciones es un buen reductor pero su coloración es muy inestable debido al iodo que se libera. Unas gotas de bisulfito de sodio (solución al 1 %) revelan nuevamente la co-



loración azul por reducción del iodo.

El cloruro estannoso es un reductor muy enérgico que en ese medio llega a reducir parte del molibdato no complejado dando una coloración más intensa. Es preciso ajustar la cantidad agregada para evitar excesos de reductor en el medio.

Las soluciones reductoras deben ser preservadas del medio ambiente. Conviene el uso de soluciones frescas.

Límite de sensibilidad para fosfatos, silicatos y arseniatos

Soluciones de partida de concentración 1 mg/ml

Reductor: yoduro de potasio

Extractor: butanol

Técnica:

1 ml de solución problema 1 mg/ml

2 ml de reactivo molibdato (según técnica pág. 37 )

1 ml de butanol

0,1 ml de yoduro de potasio ( 5 % )

1 gota de bisulfite de sodio ( 1 % )

Fosfatos

Solución	Vol. de reacción	Concentración de la solución	Medio acuoso	Medio orgánico
Soluc. original	1 ml	1 mg/ml	positivo	positivo
1ª dilución	1 ml	0.1 mg/ml	positivo	positivo
2ª dilución	1 ml	0.01 mg/ml	negativo	positivo
3ª dilución	1 ml	0.001 mg/ml	negativo	negativo

$$\frac{LI}{LC} (\text{medio acuoso}) = \frac{100 \mu\text{g}}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

$$\frac{LI}{LC} (\text{medio org.}) = \frac{10 \mu\text{g}}{1 \times 10^6} = 10^{-5}$$

Solución	Vol. de reacción	Concentración de la sol.	Medio acuoso	Medio orgánico
Soluc. orig.	1 ml	1 mg/ml	positiva	positiva
1ª diluc.	1 ml	0.1 mg/ml	"	"
2ª diluc.	1 ml	0.01 mg/ml	negativa	negativa

$$LI \text{ (acuoso)} = 100 \mu\text{g}$$

$$LI \text{ (orgánico)} = 100 \mu\text{g}$$

$$LC = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

$$LC = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$

### Silicatos

Solución	Vol. de reacción	Concentración de la soluc.	Medio acuoso	Medio orgánico
Soluc. orig.	1 ml	1 mg/ml	positiva	positiva
1ª diluc.	1 ml	0.1 mg/ml	positiva	positiva
2ª diluc.	1 ml	0.01 mg/ml	negativa	negativa

$$LI \text{ (acuoso y orgánico)} = 100 \mu\text{g}$$

$$LC = \frac{100}{1 \times 10^6} = 10^{-4}$$



### Estudio de la acidez del medio en función del extracto orgánico reducido

Debemos considerar que la acidez del medio está dada por la acidez del reactivo molibdato usado en la precipitación del heteropolifido. Por lo tanto cualquier variable en la acidez del reactivo dará la correspondiente en el medio donde se realiza la extracción.

Estudiaremos cual es el resultado de la reacción colorimétrica del extracto orgánico, usando como reductor el cloruro estannoso (solución al 5%), a medida que crece o decrece la acidez.

Por medio de ensayos en ámbitos muy amplios de acidez decidimos en la primera parte del trabajo experimental usar un reactivo molibdato 3,6N con resultados favorables.

Estudiaremos que ocurre en el ámbito de acidez sulfúrica 9,9 N - 1,8 N.

### Preparación del reactivo

Molibdato de amonio:	25 g/l
Sulfato de amonio :	250 g/l
Acido sulfúrico :	<u>x</u> ml/l

### Ensayos de precipitación - extracción - reducción

Soluciones de partida, concentración 1 mg/ml

### Técnicas:

1 ml de solución problema 1 mg/ml  
2 ml de reactivo molibdato ( " y " N)  
2 ml de butanol  
0.1 ml. de cloruro estannoso  
15 ml solución de sulfúrico ( 1 N ) para los lavados.

Valores obtenidos para fosfatos, arseniados y silicatos

mls de ac. sulfúrico concentrado	Acidez del reactivo en $\text{SO}_4\text{H}_2$	Acidez final de precipitación en $\text{SO}_4\text{H}_2$	Extracto orgánico reducido		
			$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SiO}_3^{2-}$
275 ml	9,9 N	6,6 N	negativo	negativo	negat.
250 ml	9,0 N	6,0 N	"	"	"
220 ml	8,1 N	5,4 N	"	"	"
200 ml	7,2 N	4,8 N	"	"	"
150 ml	5,4 N	3,6 N	"	"	"
125 ml	4,5 N	3,0 N	positivo	"	"
100 ml	3,6 N	2,4 N	positivo	positivo	posit.
80 ml	2,8 N	1,8 N	"	"	"
50 ml	1,8 N	1,2 N	"	"	"

En el cuadro podemos observar con un reactivo molibdico 3,6 N ; con la técnica fijada tendremos una acidez final de precipitación 2,4 N en la cual los tres heteropolíácidos precipitan, se pueden extraer y reducir.

En un medio 3,0 N solamente reconocemos colorimétricamente los fosfatos.

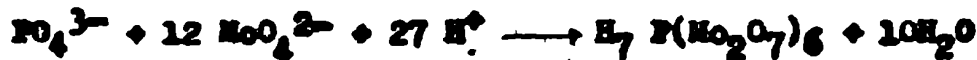
Ajuste de acidez en el ámbito 1.0 N - 2.4 N de acidez sulfúrica del medio

mls de ac. sulfúrico concentrado	Acidez del reactivo en $\text{SO}_4\text{H}_2$	Acidez final de precipitación en $\text{SO}_4\text{H}_2$	Extracto orgánico reducido		
			$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SiO}_3^{2-}$
120 ml	4,32 N	2,88 N	positive	negat.	negat.
115 ml	4,14 N	2,76 N	"	"	"
110 ml	3,96 N	2,64 N	"	"	"
108 ml	3,88 N	2,58 N	"	"	"
105 ml	3,78 N	2,52 N	"	"	"
104 ml	3,74 N	2,49 N	"	"	"
103 ml	3,70 N	2,46 N	"	"	"
102 ml	3,67 N	2,44 N	"	"	"
101 ml	3,63 N	2,42 N	"	"	"
100,5 ml	3,61 N	2,406 N	"	"	"
100 ml	3,60 N	2,40 N	"	posit.	posit.

Reconocimiento de lavado de los extractos orgánicos en la extracción de heteromolibdatos

En la precipitación de fosfomolibdatos, arsenomolibdatos y silicomolibdatos introducimos un exceso de reactivo para asegurar la precipitación total. Si en esas condiciones realizamos una determinación colorimétrica, cometeremos errores proporcionales al reactivo arrastrado en la extracción. Por lo tanto es necesario eliminar todo exceso de reactivo en el extracto orgánico.

Reacción de formación a la que responden estos compuestos (como ácidos)



Estos ácidos precipitan como sales amónicas amarillas.

De acuerdo a estas ecuaciones:

Para precipitar 1 mg de $\text{PO}_4^{3-}$	se necesita	0,024 g de molibdato
" " 1 mg de $\text{AsO}_4^{3-}$	" "	0,016 g " "
" " 1 mg de $\text{SiO}_3^{2-}$	" "	0,032 g " "

Nuestro reactivo contiene 25 g/l de molibdato de amonio, lo que equivale a 0,025 g/ml de reactivo.

Cada mililitro de reactivo precipitará 1 mg de fosfatos, 1,5 mg de arsenatos y 0,75 mg de  $\text{SiO}_3^{2-}$  aproximadamente.

Tomando los fosfatos como patrón (solución 1 mg/ml) adoptamos como exceso de reactivo el doble del volumen de muestra de fosfatos.

#### Relación adoptada:

$$\begin{aligned} \text{mls de solución problema} &= V' \text{ mls.} \\ \text{mls de reactivo} &= 2 V \text{ mls.} \end{aligned}$$

La relación 1:2 la mantenemos a través de todo el trabajo aunque en algunos casos el exceso de reactivo es mayor en proporción a la cantidad de anión presente. Mantenemos esta relación para no variar en cada caso la acidez del medio.

#### Eliminación del exceso de reactivo

La eliminación del reactivo incorporado en la fase orgánica, se realiza por lavados con una solución sulfúrica 1 N.

Los lavados se realizan con volúmenes pequeños, pero tratando que no sean numerosas, evitando así el arrastre de extracto orgánico.

#### Reconocimiento de la efectividad del lavado

El molibdeno en medio ácido en presencia de un reductor produce con el tiocianato de potasio una coloración roja debida a la formación del complejo  $\text{H}_3 \text{MoO} (\text{OHS})_3$ . (5)

#### Técnicas

Extraemos el heteropolírido formado, mediante el solvente elegido, en una capilla de decantación. Separamos la capa acuosa, la capa orgánica la lavamos con la solución sulfúrica 1 N, en porcio-



nes de 5 ml por lavado.

Después de cada lavado tomamos un volumen (1 ml) de las aguas. Adicionamos una gota de solución de cloruro estannoso al 5% y una gota de tiocianato de potasio al 10%; la presencia de una coloración roja en mayor o menor intensidad nos indica la presencia del ácido molibdico en el extracto orgánico.

Se repiten los lavados hasta reacción negativa de molibdeno.

Ensayos de extracción para fosfatos, arseniatos y silicatos con butanol-cloroformo

La extracción con butanol ya ha sido ensayada en la primera parte del trabajo experimental, donde se vio el poder extractivo de éste frente a los complejos fosfomolibdico, arsenomolibdico y silico molibdico. Así mismo sabemos la importancia del uso de solventes oxigenados para la extracción y la ineficacia de los no oxigenados como cloroformo.

Cabe destacar que la mezcla de butanol con éste da como resultado un extractor selectivo para separar un heteropolifido de los otros.

Mezcla butanol-cloroformo (9)

Preparación de las soluciones

**Butanol-cloroformo:** Se mezcla por cada 20 ml de butanol, 80 ml de cloroformo.

**Soluciones problema:** Se preparan soluciones de fosfatos, arseniatos y silicatos que contengan 1 mg de éstos por mililitro de solución.

Técnica

- 0,5 ml de solución problema 1 mg/ml
- 1 ml de reactivo molibdico 3,6 N
- 2 ml de butanol-cloroformo
- 0,1 ml de cloruro estannoso

Colocamos en un tubo de ensayo 0,5 ml de solución problema de concentración 1 mg/ml. Se precipitan el heteropolifido con 1 ml de reactivo en las condiciones establecidas. Se enfría la solución y se adiciona 2 ml de butanol-cloroformo. Agitamos y dejamos hasta que ambas capas se separan. Se lava la capa orgánica con solución sulfúrica 1 N

hasta reacción negativa en las aguas de lavado con tiosulfato de potasio.

### Ensayos de extracción

	Capa acuosa	Capa orgánica
Fosfomolibdato de amonio	negativa	positiva
Arsenomolibdato de amonio	positiva	negativa
Silicomolibdato de amonio	positiva	negativa

### Reacciones de reconocimiento

#### Fosfomolibdato de amonio:

Fase acuosa: Extracción con butanol y reducción con cloruro estannoso (negativo).

Fase orgánica: Reducción con cloruro estannoso (positiva).

#### Arsenomolibdato y silicomolibdato de amonio

Fase acuosa: Extracción con butanol y reducción con cloruro estannoso (positivos).

Fase orgánica: Igual tratamiento (ambos negativos).

Observamos que con la mezcla butanol (20%)-cloroformo solamente es extraído el fosfomolibdato.

### Ensayo de extracción para fosfatos, arseniados y silicatos con butanol-hexano

Se estudia el comportamiento de una nueva solución de butanol con un solvente aún más inerte que el cloroformo, el hexano ( $C_6H_{14}$ ). Veremos el efecto que produce en la extracción con la variación de su

porcentaje.

Soluciones ensayadas	% de hexano	% butanol
A	20	80
B	25	75
C	30	70
D	40	60

Resultados obtenidos

**Solución A: butanol-hexano (20 %)**

	capa orgánica	capa acuosa
Fosfatos	positiva	negativa
Arseniatos	positiva	negativa
Solución	positiva	negativa

**Solución B: butanol-hexano (25%)**

	capa orgánica	capa acuosa
Fosfatos	positiva	negativa
Arseniatos	positiva (débil)	positiva (débil)
Silicatos	positiva	negativa

**Solución C: butanol-hexano (30%)**

	capa orgánica	capa acuosa
Fosfatos	positiva	negativa
Arseniatos	negativa	positiva
Silicatos	positiva	negativa

**Solución De butanol-hexano (40%)**

	<b>sapa orgánica</b>	<b>sapa acuosa</b>
<b>Fosfatos</b>	<b>positiva débil</b>	<b>positiva débil</b>
<b>Arseniatos</b>	<b>negativa</b>	<b>positiva</b>
<b>Silicatos</b>	<b>positiva débil</b>	<b>positiva débil</b>

Con una concentración al 20 % de hexano la solución es extractiva para los tres complejos. A medida que se incrementa la concentración, la extracción para arsenicofosfatos es parcial hasta llegar a ser negativa cuando el porcentaje de hexano es 30 %.

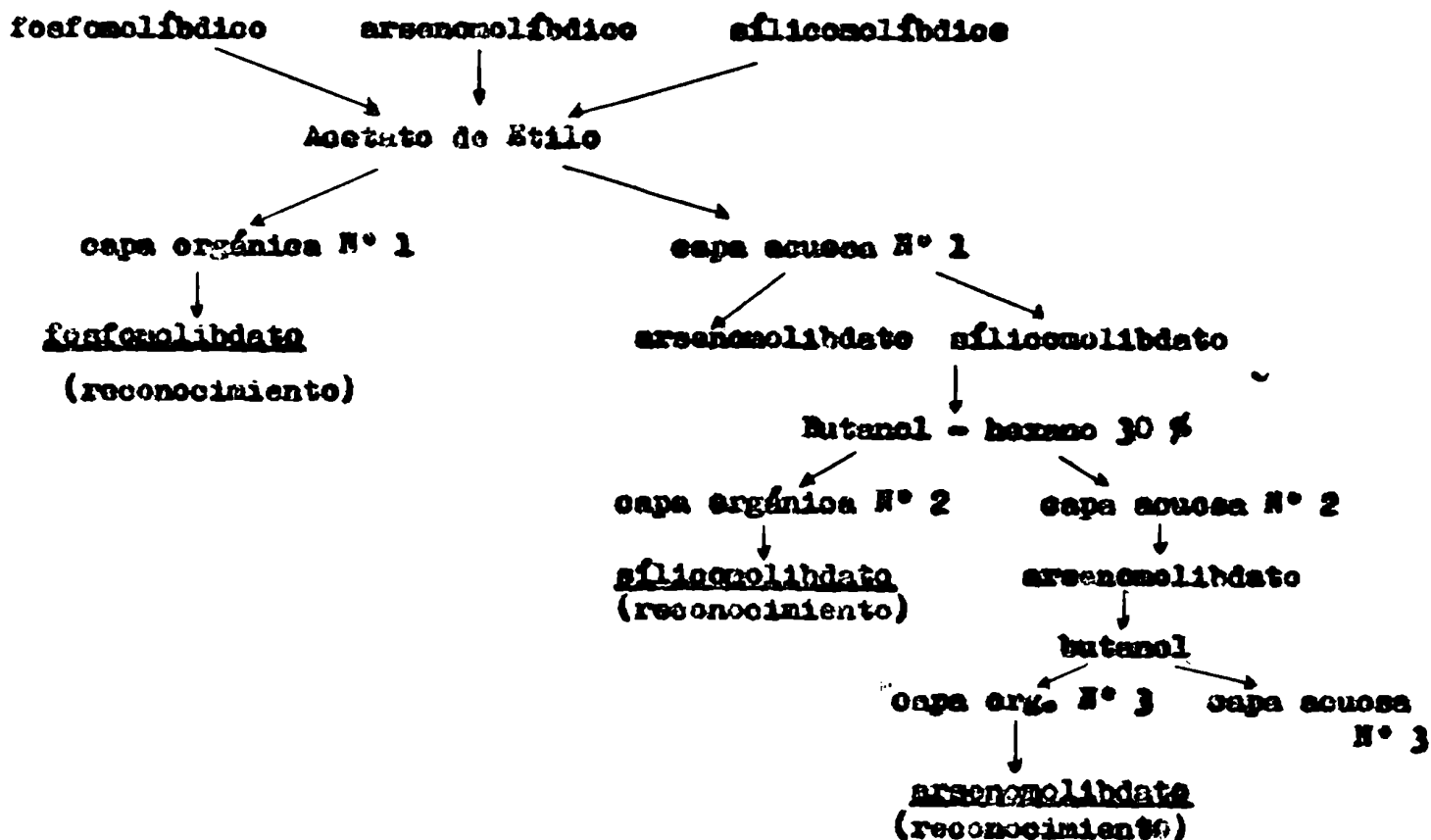
Ya en 40 % se extraen parcialmente los complejos de fosfatos y silicatos.

Determinación de fosfatos en presencia de arseniato y silicatos

Hemos visto el comportamiento del acetato de etilo como extractor de fosfomolibdato en un medio 2,4 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , no actuando en igual forma frente al arsenomolibdato y al silicomolibdato en esas condiciones. Al butanol-hexano (30%) en igual medio extrayendo a los complejos de fósforo y silicio, dejando sin extraer al correspondiente de arsénico. Y por último al butanol como extractor de los tres.

Buscaremos el aprovechamiento de estos resultados para lograr una marcha de extracción líquido-líquido en la que separemos los tres heteropolíidos.

Esquema de la marcha:



Ensayo de la marcha para la extracción del fosfomolibdato de amonio

Técnica empleada: 1 ml de solución de  $\text{PO}_4^{3-}$  0,1 mg/ml  
2 ml de reactivo molibdic 3,6 N  
10 ml de acetato de Etilo

Se utiliza solución 0,1 mg/ml pues ensayos previos mostraron el inconveniente trabajando con 1 mg/ml del precipitado presente en la interfase (con esta técnica).

Realizamos la precipitación a baño maría 60° C. Se enfría la solución rápidamente para evitar que haya adherencia de alguna partícula de fosfomolibdato que pueda formarse durante un período de enfriamiento.

Se pasa a una ampolla, donde se adiciona 10 ml de acetato de etilo. Se agita durante 60 segundos enérgicamente. Separadas las dos capas, se extrae la acuosa en la que mediante una extracción con 10 ml de butanol y posterior reducción con cloruro estannoso reconocemos fosfatos.

El extracto orgánico es lavado cuidadosamente con porciones de 5 ml de solución sulfúrica 1 N hasta reacción negativa de las aguas de lavado. Se reduce el fosfomolibdato con 0,2 ml de cloruro estannoso.

Resultados obtenidos:

- 2 ml de reactivo molibdeno 3,6 N
- 5 ml de acetato de etilo
- 10 ml de butanol-hexano

Se precipita el silicato a ebullición durante 20 minutos y se sigue en la misma forma que se trabajó con los fosfatos. Reconocemos después de la extracción con acetato de etilo en la capa orgánica N° 1 la presencia de silicatos.

En la capa acuosa N° 1 realizamos la extracción con butanol-hexano obteniendo una fase orgánica N° 2 y una acuosa N° 2. Se ensaya en ambas previo lavado silicatos.

Resultados: Capa orgánica N° 1: reacción negativa de silicatos  
Capa orgánica N° 2: " positiva de silicatos  
Capa acuosa N° 2 : " negativa de silicatos

Ensayo de la maroba para la extracción de arsénico molibdato de sodio

Técnica:

- 1 ml de solución de arseniato 1 mg/ml
- 2 ml de reactivo molibdeno 3,6 N
- 5 ml de acetato etilo
- 5 ml de butanol-hexano
- 10 ml de butanol



Se agita enérgicamente 60 segundos. Separadas. Se reconoce en la orgánica y acuosa N° 3 arseniatos.

Resultados obtenidos:

<u>Capa orgánica N° 1</u>	negativa (aparece una débil coloración)
<u>Capa orgánica N° 2</u>	negativa
<u>Capa orgánica N° 3</u>	positiva
<u>Capa acuosa N° 1</u>	negativa

Resultados observados en ensayos paralelos realizados en las tres marchas.

En el ensayo de la marcha de extracción de fosfatos el medio ácido en el que se realiza la precipitación es 2,4 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Si bajamos la acidez del medio la reacción colorimétrica es revelada con mayor intensidad.

Por otra parte favorece el trabajar con un volumen mayor de precipitación.

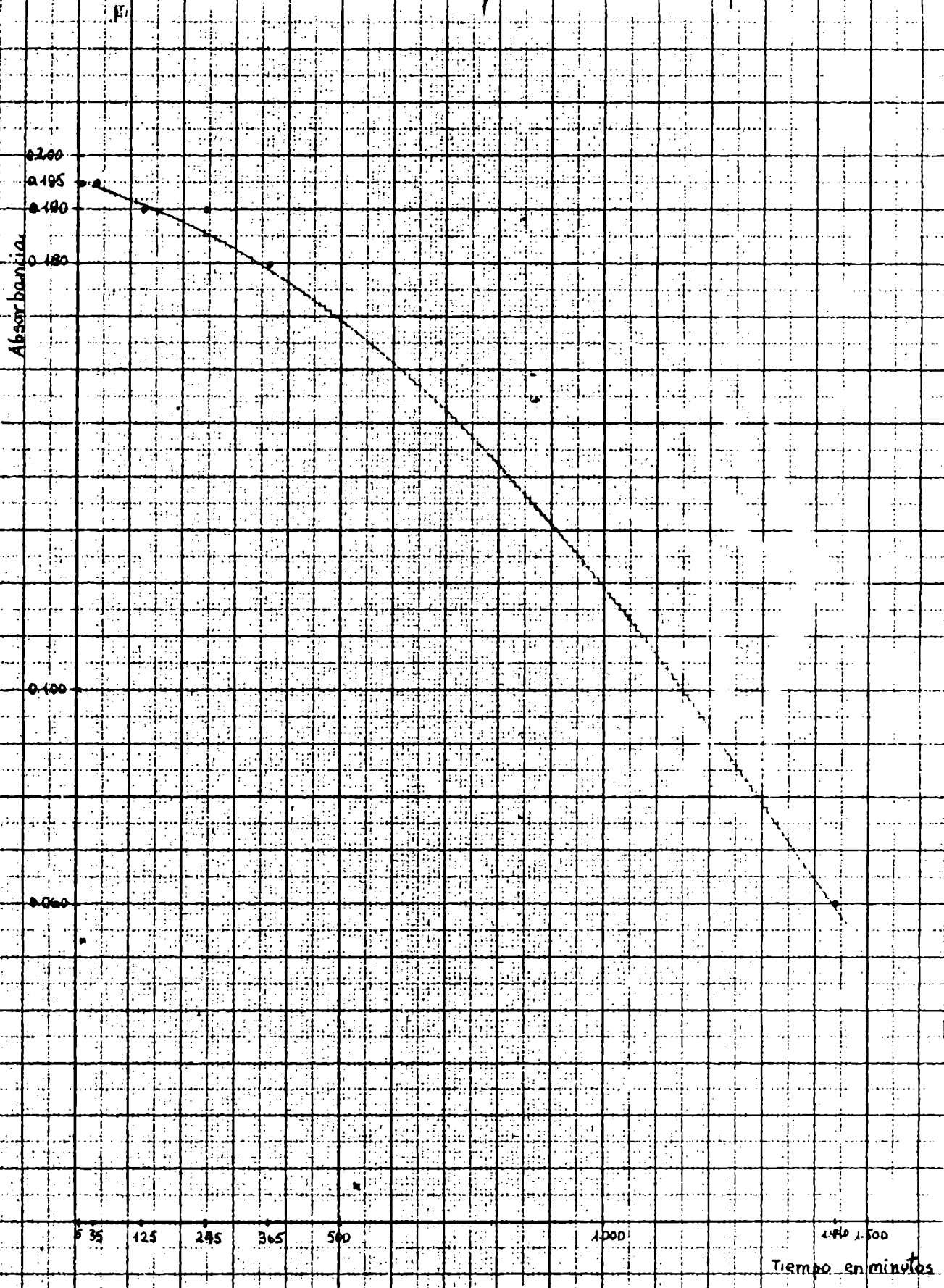
Ensayo de la intensidad del color con el tiempo

Concentración de la solución de fosfatos: 0,1 mg/ml

Técnica: La empieada durante la marcha

Determinación	Absorbancia 625 m $\mu$	Tiempos minutos
1 <sup>a</sup>	0,195	5
2 <sup>a</sup>	0,195	35
3 <sup>a</sup>	0,190	125
4 <sup>a</sup>	0,190	245
5 <sup>a</sup>	0,180	365
6 <sup>a</sup>	0,060	1.440

# Absorbancia en función del tiempo



Determinación de la curva patrón para fosfatos

Solución de fosfatos 0,1 mg/ml:

Se pesan 0,376 g de fosfato disódico ( $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) p.a. y se disuelven en un litro de agua destilada.

Soluciones madres:

A: Se toman 5 ml de solución de fosfatos 0,1 mg/ml en una ampolla, se adicionan 35 ml de agua destilada y 10 ml de reactivo sulfídico 3,6 N. Agitamos enérgicamente y dejamos reposar 30 minutos (la precipitación se realiza en frío). La acidez del medio es 0.72 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Se adiciona, en porciones de 5 ml, 15 ml de acetato de etilo, agitando cada vez vigorosamente durante 60 segundos. Los extractos acuosos se guardan para su reconocimiento, mientras que los orgánicos se lavan en la ampolla con solución de ácido sulfúrico 1 N y finalmente se llevan a volumen con acetato de etilo en un matras de 100 ml.

Concentración de la solución: 0,5 mg/100 ml (5 ppm)

B: Se toman 1,5 ml de solución de fosfatos 0,1 mg/ml en una ampolla, 11,5 ml de agua destilada y 3 ml de reactivo. La precipitación y extracción se realiza como se ha explicado en la solución A. El extracto orgánico se lleva a volumen con acetato de etilo en un matras de 50 ml.

Concentración de la solución: 0,3 mg/100 ml (3 p.p.m.)

Soluciones patrón

N°

1.- Solución B

concentración: 0,3 mg/100 ml (3 ppm)

2.- 25 ml de solución A se llevan a 50 ml con acetato de etilo.

concentración: 0,25 mg/100 ml (2,5 ppm)

3. 10 ml de solución A se llevan a 25 ml con acetato de etilo

concentración: 0,2 mg/100 ml (2 ppm)

4. 25 ml de solución B se llevan a 50 ml con acetato de etilo

concentración: 0,15 mg/100 ml (1,5 ppm)

5. 10 ml de solución A se llevan a 50 ml con acetato de etilo

concentración: 0,1 mg/100 ml (1 ppm)

6. 5 ml de solución A se llevan a 50 ml con acetato de etilo

concentración: 0,05 mg/100 ml (0,5 ppm)

7. 1 ml de solución A se llevan a 25 ml con acetato de etilo

concentración: 0,02 mg/100 ml (0,2 ppm)

8. 1 ml de solución A se llevan a 50 ml con acetato de etilo

concentración: 0,01 mg/100 ml (0,1 ppm)

Técnica empleada en las determinaciones

Aparato usado: Colorímetro Spectronic 20 de Bausch y Lomb.

Se coloca en un tubo del colorímetro Spectronic 5 ml de solu-

sión patrón, se adicionan 0,1 ml de solución de cloruro estannoso (5%). Se deja 15 segundos y si aparece turbidez se agrega una gota de alcohol etílico.

Se mide la absorbancia de cada solución en dos longitudes de onda 625 m  $\mu$ .

Valores obtenidos

Solución patrón	Concentración en ppm.	625 m $\mu$ Absorbancia
1	3	0,580
2	2,5	0,510
3	2	0,450
4	1,5	0,340
5	1	0,240
6	0,5	0,140
7	0,2	0,056
8	0,1	0,030

i

Técnica empleada para la determinación de fosfatos en presencia de silicatos y arseniatos.

**Separación por extracción líquido-líquido**

**1) Colocamos en una ampolla de decantación:**

v ml de solución de fosfatos; v' ml de solución de arseniatos y v'' ml de solución de silicatos.

**2) Se adicionan V ml de agua destilada.**

**3) Se precipita con  $V_R$  ml de reactivo molibdeno**

$V_R = 2 (v + v' + v'')$ . La precipitación se realiza en frío para evitar la precipitación de las interferencias.

**4) Transcurridos 20 minutos se extrae con 15 ml de acetato de etilo.**

**5) Se separan las capas orgánica y acuosa N° 1.**

**6) Capa orgánica N° 1: Se reconocen fosfatos con la técnica ya descrita (pág. 37) y se determina en el Spectronic las medidas de absorbencia en 625 m  $\mu$  y 650 m  $\mu$ .**

**7) Capa acuosa N° 1: contiene silicatos y arseniatos. Se lleva a ebullición durante una hora para precipitar silicatos y arseniatos, adicionando un exceso de reactivo.**

**8) Se extrae con 15 ml de butanol-benzo (30%) obteniéndose una capa orgánica y una acuosa N° 2. (Previamente se acidifica el medio a 2 N en  $SO_4H_2$ ).**

**9) Capa orgánica N° 2: se reconocen silicatos con la técnica clásica empleada.**



- 10) Capa acuosa N° 2: contiene arseniatos  
Se extrae con 15 ml de butanol obteniéndose las capas orgánica y acuosa N° 3.
- 11) Capa orgánica N° 3: se reconocen arseniatos por la técnica fijada.
- 12) Capa acuosa N° 3: se identifica la presencia de heteropolíidos.

Determinación de fosfatos en presencia de silicatos y arseniatos

Relación de concentraciones 1:1:1

Técnicas

0,5 ml de solución de fosfatos 0,1 mg/ml  
0,5 ml de solución de arseniatos 0,1 mg/ml  
0,5 ml de solución de silicatos 0,1 mg/ml  
11,5 ml de agua destilada  
3 ml de reactivo molibdic 3,6 N

Acidez del medio: 0.72 N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$

La técnica empleada es la descrita anteriormente en el esquema de la marcha.

Valores obtenidos para 0,05 mg de fosfatos en 50 ml de acetato de etilo

Determinaciones	Absorbencia 625 m $\mu$
1 <sup>a</sup>	0,215
2 <sup>a</sup>	0,195
3 <sup>a</sup>	0,195
4 <sup>a</sup>	0,190
Valor promedio	0,196
Concentración	0,85 ppm.
% de extraído	85 %

Determinación de fosfatos en presencia de silicatos y arseniatos

Relación de concentraciones: 1: 10: 10

Técnicas:

- 0,5 ml de solución de fosfatos 0,1 mg/ml
- 0,5 ml de solución de arseniato 1 mg/ml
- 0,5 ml de solución de silicato 1 mg/ml
- 11,5 ml de agua destilada
- 3 ml de reactivo molibdato 3,6 N

Acidez del medio: 0,72 N en  $SO_4H_2$

La técnica empleada fue descripta anteriormente en el esquema de la marcha.

Valores obtenidos para 0,5 mg de fosfatos en 50 ml de acetato de etilo

Determinaciones	Absorbancia 625 m $\mu$
1 <sup>a</sup>	0,230
2 <sup>a</sup>	0,230
3 <sup>a</sup>	0,210
4 <sup>a</sup>	0,190
Valor promedio	0,215
Concentración	0,9 ppm
% Extraído	90 %

Determinación de fosfatos, en presencia de arseniatos y silicatos

Relación de concentraciones: 1:100:100

Técnica:

- 0.5 ml de solución de fosfatos 0,02 mg/ml
- 1 ml de solución de arseniatos 1 mg/ml
- 1 ml de solución de silicatos 1 mg/ml
- 17.5 ml de agua destilada
- 5 ml de reactivo molido 3,6 N

Acidos del medio: 0,72 N.

La técnica empleada ya ha sido descripta.

Valores obtenidos para 0,02 mg de fosfato en 25 ml de acetato de etilo

Determinaciones	Absorbancia 625 m $\mu$
1 <sup>a</sup>	0,120
2 <sup>a</sup>	0,125
3 <sup>a</sup>	0,105
Valor promedio	0,116
Concentración	0,49 ppm
% de extraído	122 %

Obsérvense los resultados elevados y discordantes que discutiremos luego en " Discusión de los resultados ".

Tabla de valores obtenidos en la determinación de fosfatos en presencia de las interferencias, silicato y arseniato

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg	Concentración Interferencias		Relación	Volu- men fi- nal ml	Concen- tración teórica ppm	Concen- tración obtenida ppm	% Extraí- do
	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mg					
0,05	0,05	0,05	1:1:1	50	1	0,85	85
0,05	0,5	0,5	1:10:10	50	1	0,9	90
0,01	1	1	1:100:100	25	0,4	0,49	122

### III - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El objeto del presente trabajo es la determinación de fosfatos, aprovechando la formación de heteropolíidos por coordinación con los óxidos de molibdeno.

Dicha formación se lleva a cabo por precipitación de un fosfato alcalino con reactivo molibdicco en medio ácido y eventual reducción.

Gran número de autores, como se ha visto en los puntos I y II, se abocaron al estudio de esta precipitación entre ellos Beretlum - Chain (14), Bolts-Mellon (15), Jackson (18), Charlot (16), Wadelin-Mellon (9) (13) quienes trabajaron con ácido sulfúrico, otros como Stockdale (12) lo hicieron con ácido nítrico y algunos con ácido clorhídrico. En nuestro trabajo se adopta como medio el ácido sulfúrico y como acelerante el sulfato de amonio.

La cantidad de ácido sulfúrico incorporada en el reactivo, es de gran importancia, debido al efecto retardador de dicho ácido en la precipitación, que en algunos casos puede ser motivo de errores.

Sin embargo hemos preferido al sulfúrico porque es menos retardador que el clorhídrico, y no interfiere luego con el reductor cloruro estannoso como ocurriría con el nítrico.

Los autores citados trabajaron en un ámbito de concentraciones entre 0,1 N - 1,5 N en sulfúrico (valores de acides del medio). En este trabajo, inicialmente se realizaron los ensayos entre 10,8 N y 1,8 N (valores de acides del reactivo).

Las técnicas de precipitación son semejantes en la mayoría de los casos. En el nuestro después de un cálculo estequiométrico y tomando como patrón la cantidad de molibdato de amonio (0,024 g) necesaria para precipitar 1 mg de fosfato. Se adopta la siguiente técnica: 1 ml de solución problema, 2 ml de reactivo molibdicco, que corresponde

al doble de la cantidad estequiométrica.

Los ensayos de sensibilidad se realizaron en medio nítrico y sulfúrico, empleando la técnica adoptada.

Valores obtenidos para fosfatos, por precipitaciones:

<u>Medio nítrico</u>	<u>Medio sulfúrico</u>
LI = 100 µg	LI = 100 µg
IS = $10^{-4}$	IS = $10^{-4}$

No hay variante entre ambos medios.

Stockdale (12) aconseja al uso del ácido nítrico.

Wadelin y Mellon (13) realizaron ensayos con los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico y demostraron que no hay variación de los resultados.

Ensayos semejantes realizamos para arseniats y silicatos:

$AsO_4^{3-}$	LI = 1000 µg	IS = $10^{-3}$
$SiO_3^{2-}$	LI = 1000 µg	IS = $10^{-3}$

Las temperaturas de trabajo empleadas coinciden con la bibliografía, 60-70 ° C para la precipitación de fosfatos. En presencia de las interferencias se trabaja a temperatura ambiente para evitar la precipitación del arseniato que puede interferir en la extracción.

Bolts y Mellon (19) que trabajaron a 60° C aconsejan la formación fosfomolibdato a temperatura ambiente para evitar contaminaciones con silice.

Considerando la acidez del medio se trató de buscar la concentración de ácido en la cual dieran reacción sensible los tres heteropolifosfatos en nuestras condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos indicaron que en medio 3 N en sulfúrico se logra reacción sensible para fosfatos y en 2,4 N para los tres (arseniato, silicato y fosfato).

Si se disminuye la acidez del medio, acercándonos a la bibliografía el revelado del color es más intenso. Así durante la marcha trabajamos en medio 0,72 N. Debe considerarse que muchos autores han trabajado con valores muy cercanos como concentración óptima.

Cuando las cantidades de fósforo a determinar son pequeñas, es necesario trabajar con el heteropolifosfato reducido, de mayor sensibilidad; método conocido como " azul de molibdeno ".

Muchos son los reductores mencionados por los distintos autores e incierta la fórmula del producto reducido, aunque parece ser  $Mo^{5+}$  en presencia de  $Mo^{6+}$ .

Se ensayaron como reductores sulfato ferroso, bisulfito de sodio, ioduro de potasio y cloruro estannoso lográndose buenos resultados. La estabilidad del reducido y la velocidad del revelado nos hicieron adoptar el cloruro estannoso como reductor.

Introduciendo un solvente como extractor, aprovechando la solubilidad de estos complejos nos permitió obtener un extracto orgánico reducido más sensible. Utilizamos butanol para las determinaciones de sensibilidad, por ser un extractor de fosfatos, arseniados y silicatos. Se ensayaron acetato de etilo, de butilo y éter etílico.



Límites de sensibilidad hallados

Extracto amarillo

LI = 100  $\mu$ g

LO =  $10^{-4}$

Extracto reducido azul

LI = 10  $\mu$ g

LO =  $10^{-5}$

Los valores para las interferencias

Extracto amarillo

Silicatos LI = 1000  $\mu$ g

Arsenatos LI = 1000  $\mu$ g

Extracto reducido

LI = 100  $\mu$ g

LI = 100  $\mu$ g

La mejora de sensibilidad se debe a la reacción usada y al menor volumen de solvente.

Las determinaciones de fosfatos se realizaron en base a la determinación colorimétrica del extracto orgánico reducido en presencia de las interferencias arseniato y silicato.

Se ensaya la extracción con la solución butanol-hexano apoyándonos en el principio de interposición de solventes, es decir la interacción de un solvente inerte como el hexano en un solvente de alto poder extractivo como el butanol. De esta forma podemos separar componentes que son extraíbles si no se agrega el inerte. Una concentración 20 % de hexano extrae los tres heteropolifosfatos. Aumentando el % del inerte en la solución a un 30% no es extraído el arseniato, pero sí el fosfato y silicato. Y a un 40% ya se extraen parcialmente los dos últimos.

De esta forma se elimina como interferencia el arseniato. Nos queda aún por separar el fosfato de los silicatos. Ensayemos ace-

tato de etile y a un determinado pH = 1 e menor que 1 no se extraen los silicatos, pero sí los fosfatos.

El esquema de trabajo fué precipitar los fosfatos con el reactivo molibdicoo en medio sulfúrico 0,72 N (para eliminar interferencia de silicatos) y en frío (para evitar precipitación de arseniatos) y extraer con acetato de etile.

La capa acuosa se llevó a ebullición previa agregado de un exceso de reactivo, para precipitar totalmente el arseniato y silicato. Elevamos la acidez del medio a 0,2 N en sulfúrico, dado que el silicato el que extraeremos con butanol-hexano (30 %) en el medio en que se precipitaron los fosfatos 0,72 N, se extrae parcialmente, mientras que en 2 N la extracción es total. Separemos así los silicatos quedándonos en la capa acuosa arseniatos que extraemos con butanol para su determinación.

Debemos tener en cuenta el lavado de los extractos orgánicos antes de la reducción y determinación para eliminar los excesos de reactivo. Esto se realiza con una solución sulfúrica 1 N, y se reconoce en ella el molibdicoo lavado mediante la formación del complejo de molibdeno rojo ( $H_2MoO(OH)_5$ ) formado por adición de tiocianato de potasio y cloruro estannoso a las aguas de lavado.

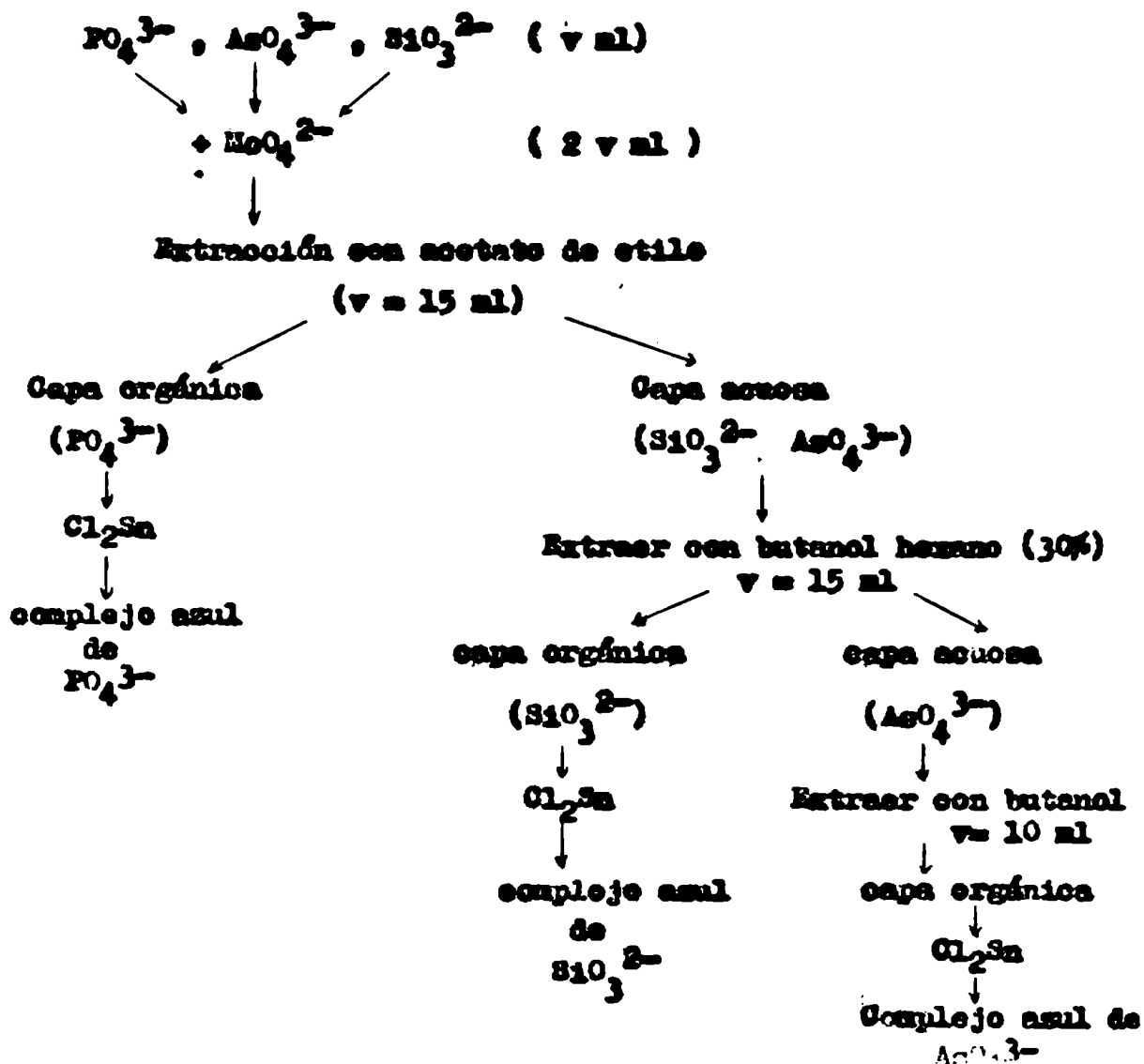
Las determinaciones realizadas arrojaron los siguientes valores:

Relación de interferencias	Conc. de $PO_4^{3-}$ mg	Conc. de $AsO_4^{3-}$ mg	Conc. de $SiO_3^{2-}$ mg	Conc. teórica de $PO_4^{3-}$ ppm	Conc. obtenida de $PO_4^{3-}$ ppm 625 ml
1:1:1	0,05	0,05	0,05	1	0,85
1:10:10	0,05	0,5	0,5	1	0,9
1:100:100	0,01	1	1	0,4	0,49

De lo que se deduce que los porcentajes extraídos de acuerdo a la longitud de onda (625 m  $\mu$ ) serán del orden = 85 % (1:1:1); 90 % (1:10:10) y 120 % (1:100:100).

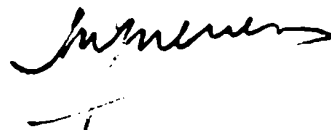
Vemos que cuando la relación de interferencia aumenta hasta 1:100 aparece un valor que acusa la extracción de arseniatos con el acetato de etilo, dado que al silicato en esas condiciones no puede extraerse.

Esquema analítico



#### IV - CONCLUSIONES

1. Hemos llegado a un método separativo que permite determinar cuantitativamente fosfatos, arseniats y silicatos como heteropoliácidos reducidos.
2. El fundamento del método es el uso de solventes orgánicos por aplicación de "interposición de solventes" en este caso.
3. Se precipitan los fosfatos con reactivo molibdic (3,6 N en sulfúrico), con v. ml de solución problema y 2V ml de reactivo. La temperatura de trabajo es en frío para evitar interferencias. La acidez del medio es 0.72 N.
4. Marcha separativa: Extracción de fosfatos con acetato de etilo. De la capa acuosa se extrae con butanol hexano (30%) al silicato y de la última acuosa el arseniato con butanol. Se reducen los extractos orgánicos con cloruro estannoso.
5. Se determina la concentración de fosfatos por lecturas en el espectrofotómetro en un ámbito de 0,01 mg/100 ml a 0,3 mg/100 ml en una longitud de onda de 625 m $\mu$ .



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Vogel A. - Química analítica cualitativa. Ed. Kapelus (1953)
- 2.- Feigl F. - Spot test in inorganic analysis. Ed. Elsevier (1958)
- 3.- Kelthoff I.M. y Elving Philip J. - Treatise of Analytical Chemistry. Parts III. Vol.5. Ed. Interscience New York, London (1961)
- 4.- Welcher - Organic Analytical Reagents - Van Nostrand, Nueva York (1947-1948)
- 5.- Hahn F.L. y Meyer H. - Ber. 60 B, 975-7, (1927)
- 6.- Berzelius - J.J. An. Physik u. Chem. (3) 6, 369, (1826)
- 7.- Feigl F. - Specific and Special Reactions for use in Qualitative Analysis - Nueva York (1940)
- 8.- Jander G. y Witzmann H. - Z. anorg. allgem. Chem. 215, 310 (1933)
- 9.- Wadelin G. y Mellon H.G. - Anal. Chem. 25, 1669 (1953)
- 10.- Rosenheim A. - R. Abegg Handbuck der anorganischen Chemie 4, 977 (1920)
- 11.- Beresblum I. y Chain E. - Biochem. 12, 286 (1938)
- 12.- Stockdale D. - Analyst 83, 24-26 (1958)
- 13.- Wadelin G. y Mellon H.G. - Analyst 77, 708 (1952)
- 14.- Beresblum I. y Chain E. - Biochem. 12, 296 (1938)
- 15.- Bolts D.F. y Mellon H.G. - Anal Chem. 19, 873 (1947)
- 16.- Charlot, Gauguin, Bezier - Rapid detection of cations - Paris, Masson
- 17.- Dickman S.R. y Bray R.H. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 665 (1940)
- 18.- Jackson H.L. - Soil Chemical Analysis
- 19.- Bolts D.F. y Mellon H.G. - Anal. Chem. 20, 749 (1948)
- 20.- Berzelius - Pogg. Ann. 6, 380 (1826)

- 21.- Latimer, Hildebrand - Reference book of Inorganic Chemistry, pág. 359, New York. Mac Millan Co. (1940)
- 22.- Mathmann-Hildebrand - Ann. 238, 108 (1887)
- 23.- Deniges - Compt.Rend. 171, 802 (1920)
- 24.- Auger - Compt.Rend. 205, 1070 (1937)
- 25.- Osmond - Chem. News 56, 160 (1887)
- 26.- Passerini - Gazz. chim. Ital. 41, 182 (1911)
- 27.- Wu - J. Biol. Chem. 43, 218 (1920)
- 28.- Bell Doley - J. Biol. Chem. 44, 55 (1920)
- 29.- Losana - Chim. Ind. Applicata 4, 60 (1922)
- 30.- Briggs - J. Biol. Chem. 53, 13 (1922)
- 31.- Benedict y Theis - J. Biol. Chem. 61, 63 (1924)
- 32.- Fiske Subbarrow - J. Biol. Chem. 66, 373 (1925)
- 33.- Kuttner y Cohen - J. Biol. Chem. 73, 517 (1927)
- 34.- Deniges - Compt. Rend. 186, 318 (1928)
- 35.- Truog - Meyer - Ind. Eng. Chem. Anal.Ed. 1, 136 (1929)
- 36.- Van der Lingen - Analyst 58, 733 (1933)
- 37.- Feigl F. - Z. anal.chem. 74, 389 (1928)
- 38.- Sideris G. - Ind. Eng. Chem. Anal.Ed. 14, 762 (1942)
- 39.- Sumner J.E. - Science 100, 413 (1944)
- 40.- Leury O.H. y López J. - J. Biol. Chem. 162, 421 (1946)
- 41.- Rochstein y Herron - Anal. Chem. 23, 1500 (1951)
- 42.- Codell y Mikula - Anal. Chem. 25, 1444 (1953)
- 43.- Chalmers, R.A. - Analyst 78, 32 (1953)

- 44.- Tausky H.H. y Sheir E. - J. Biol. Chem. 202, 675 (1953)
- 45.- Ineck Charles y Bolts D.F. - Anal. Chem. 28, 1168 (1956)
- 46.- Chalmers R.A. y Thompson - Anal. Chim. Acta 18, 575 (1958)
- 47.- Kolnestein y Epstein - Anal. Chem. 30, 1536 (1958)
- 48.- Sims - Analyst 86, 584 (1961)
- 49.- Wilson - Ging - Anal. Chem. 28, 1330, 1331 (1956)
- 50.- Scroggie A.G. - J. Am. Chem. Soc. 51, 1057 (1929)
- 51.- Keggan J.F. - Proc. Roy. Soc. (London) 144, 75 (1934)
- 52.- Stoll K. - Z. anal. chem. 112, 81 (1938)
- 53.- Hure J. y Ortis M<sup>lle</sup> Th. - Bull. Soc.Chim. France 834 (1949)
- 54.- Koto T. - Technol. Repts Tohoku Univ. 15 N° 1 70 (1950)
- 55.- Peussigues H. - An. Chim. appl. 2, 265 (1923)
- 56.- Copsaux H. - Compt. Rend. 173, 656 (1921)
- 57.- Wadelin C. y Mellon H.G. - Analyst 77, 708 (1952)
- 58.- Rainbow G. - Nature 157, 268 (1946)
- 59.- Schaffer F.L. , Fong J. y Kirk P.L. - Anal. Chem. 25, 343 (1953)
- 60.- Farrer K.T.H. y Muir S.J. - Australian Chem. Inst. J. y Proc. 11, 222 (1944)
- 61.- Paul J. y Pover W.F.R. - Anal. Chim. Acta 22, 185-189 (1960)
- 62.- Akhseev R.I. - Zavedskaya Lab. 11, 122 (1945)
- 63.- Dennis L.M. y Johnson E.B. - J. Am. Chem. Soc. 45, 1380 (1923)
- 64.- Lake C.L. y Campbell M.E. - Anal. Chem. 25, 1588 (1953)
- 65.- Bell F.K., Carr C.J. y Krents J.C. - Anal.Chem. 24, 1184 (1952)
- 66.- Goto Makita - Sci.Repts.Tohoku Univ. A 7, 294 (1955)

- 67.- Schwartz - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 893 (1942)
- 68.- Sosa M.A. y Rogers L.B. - Anal. Chem. 26, 1278 (1954)
- 69.- Bradson y Edwards - Anal. Chem. 28, 1485 (1956)
- 70.- Rodden G.J. - Anal. Chem. of the Manhattan Project Mc Graw-Hill,  
New York 1950 -pág. 322
- 71.- Antoszewski R. y Knypl J.S. - Mikrochim. Acta, 325 (1960)
- 72.- Pagliassotti J.P. y Persche R.W. - Anal.Chem. 23, 198 (1951)
- 73.- Yefe J. y Finkelstein R. - Anal.Chim. Acta 19, 166 (1958)
- 74.- Mellon M.G. y Bolts D.P. - Anal. Chem, 10, 554 (1958)
- 75.- Zinade C. - Ind. Eng. Chem. Anal.Ed. 7, 227, (1935)
- 76.- Lucena, Conde y Pratt - Analytical Chimica Acta Vol. 16 (1957)
- 77.- Foster y Gaitanis - Anal. Chem. 27, 1342 (1955)



**INDICE**

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1 -</b>
<b>I - ANTECEDENTES Y REVISION BIBLIOGRAFICA</b>	
1 - Identificación de fosfatos, Reacciones Generales	2
2 - Identificación de fosfatos con nitrato de amonio	3
Precipitación del fosfomolibdato de amonio	4
Efectos del reactivo y del medio	7
Efectos del acelerante	8
Efectos de la temperatura	8
Lavado del precipitado	9
Concentración de fósforo	9
3 - Reducción	
a) Estudio de reductores	10
b) Influencia de la acidez	13
c) Influencia del tiempo y de la temperatura	15
Interferencias en el color	17
Tabla de iones que interfieren	18
4 - Extracción, Generalidades	20
Extracción del fosfomolibdato de amonio	21
5 - Interferencias, Generalidades	25

**6 - Determinación**

a) Métodos gravimétricos	27
b) Métodos volumétricos	27
c) Métodos fotométricos	28
d) Análisis radiactivos	29

**II - PARTE EXPERIMENTAL**

Precipitación de fosfatos con reactivo molibdico en medio nítrico	31
Precipitación de fosfatos con reactivo molibdico en medio sulfúrico	32
Ensayos de precipitación de arseniados y silicatos	35
Extracción con solventes orgánicos	37
Límite de sensibilidad para fosfatos, silicatos y arseniados con butanol como extractor	39
Reducción de heteropolíidos	41
Estudio de la acidez del medio en función del extracto orgánico reducido	46
Reconocimiento de lavado de los extractos orgánicos en la extracción de heteropolíidos	49
Ensayos de extracción para fosfatos, arseniados y silicatos con butanol-cloroforme	52
Ensayos de extracción para fosfatos, arseniados y silicatos con butanol-hexano	53
Determinación de fosfatos en presencia de arseniados y silicatos	56

Ensayo de la intensidad del color con el tiempo 60

Determinación de la curva patrón para fosfatos 62

Determinación de fosfatos en presencia de silicatos y arsenatos 66

XII - RESUMEN DE LOS RESULTADOS 72

IV - CONCLUSIONES 76

V - BIBLIOGRAFIA 79