

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
cción de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Determinación polarográfica simultánea de cobre, níquel,
cinc y cobalto : aplicaciones al análisis de suelos y de
aleaciones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pilar Pérez Carretero

DIRECTOR:

Rafael Gallego Andreu

Madrid, 2015

Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias.

Sección de Químicas.

T1
543
PER



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350627

DETERMINACION POLAROGRAFICA SIMULTANEA

DE COBRE, NIQUEL, ZINC Y COBALTO.

**Aplicaciones al análisis de suelos y de
aleaciones.**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro.....34060.....

**Memoria presentada para
aspirar al grado de Doc-
tor en Ciencias, Sección
de Químicas.**

por

Pilar Béres Carretero.

Junio 1.962.

Este trabajo ha sido realizado en Madrid, en los laboratorios del Departamento de Química Analítica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en la Facultad de Ciencias, con la ayuda de una beca del C.S.I.C.

Agradecemos al Prof. Dr.D. Fernando Burriel Martí, Jefe del Departamento de Química Analítica y padrino de ésta tesis sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradecemos al Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Investigador Científico, su dirección en el proyecto y realización de este trabajo.

Igualmente manifestamos nuestro agradecimiento a todos los compañeros de laboratorio.

INDICE.

1.- INTRODUCCION.....	6
2.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	17
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1.- APARATOS Y MEDIOS EMPLEADOS.....	41
3.1.1.-Material de laboratorio.....	41
3.1.2.-Reactivos requeridos.....	42
3.1.3.-Instrumentos utilizados.....	45
3.1.4.-Preparación de las soluciones patrón.....	52

3.2.- ESTUDIO DE LAS SOLUCIONES FONDO MAS APROPIADAS.....	54
3.2.1.-Dificultades de la separación pola- rográfica de los elementos: cobre, níquel, cinc y cobalto.....	54
3.2.2.-Comportamiento polarográfico del sul- fate de cobre,sulfate de níquel,sul- fate de cinc y sulfate de cobalto en solución acuosa.....	58
3.2.3.-Ensayos con oxalato amónico.....	61
3.2.4.-Ensayos con sulfato de litio.....	64
3.2.5.-Ensayos con sulfato sódico.....	66
3.2.6.-Ensayos con acetato sódico.....	68
3.2.7.-Ensayos con tiocianato potásico.....	91
3.2.8.-Ensayos con acetato sódico y tiocianato potásico.....	94
3.2.9.-Influencia del pH.....	101
3.3.- APLICACIONES ANALITICAS.....	103
3.3.1.-Posibilidad de determinación simul- tanea de cobre, níquel, cinc y cobalto..	103
3.3.2.-Proporcionalidad entre altura de onda y concentración.....	107
3.3.3.-Descripción del método que se propone...	111
3.3.4.-Comprobación del método.....	113

4.- APLICACIONES DEL METODO PROPUESTO.....	115
4.1.- DETERMINACION DE COBRE,NIQUEL,CINC	
Y COBALTO EN SUELOS.....	115
4.1.1.-Destrucción de materia orgánica	
y concentración.....	115
4.1.2.-Marcha del análisis.....	120
4.1.3.-Trazado de las curvas patrón.....	125
4.1.4.-Precisión y sensibilidad.....	131
4.2.- DESCRIPCION DE MUESTRAS Y RESULTADOS....	134
4.3.- DETERMINACION DE COBRE,NIQUEL, Y CINC	
EN ALEACIONES.....	153
4.3.1.-Marcha del análisis.....	159
4.3.2.-Trazado de las curvas patrón.....	161
4.3.3.-Precisión y sensibilidad.....	168
4.4.- ALGUNOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	171
5.- CONCLUSIONES.....	174
6.- BIBLIOGRAFIA.....	181

1. INTRODUCCION.

En todas las ramas de la Ciencia, la Química Analítica ha llegado a ser un instrumento de trabajo indispensable para el avance de la investigación en campos tan diversos como son Biología, Geología, Medicina, Industria, etc. Para la resolución de los numerosos problemas que se presentan en el análisis químico, éste dispone de innumerables métodos de excelentes resultados, como son los métodos gravimétricos y volumétricos, pero cuando se han perfeccionado las técnicas y se han desarrollado un cierto número de instrumentos físico-químicos,

tas y entra en la constitución de las hemoglobinas; el cobre parece ser necesario en los fenómenos respiratorios o de fotosíntesis; el manganeso también interviene en los procesos respiratorios vegetales y funciona muchas veces en forma parecida a la del hierro.

Ha sido de interés el estudio de las relaciones manganeso-hierro y cobre - cinc para reacciones de oxidación -reducción, debiendo mantenerse estas razones entre ciertos límites para que no aparezcan síntomas de perturbaciones, etc.

En realidad se podrían citar numerosos trabajos, pues la bibliografía de los oligoelementos en éste aspecto es verdaderamente extensa.

Las modernas técnicas analíticas han tenido repercusión también en el campo industrial, pues cuando se han detectado cantidades pequeñísimas de elementos en materiales puros, se han dado las normas oficiales de pureza que deben satisfacer los productos de la industria, y ésta, como consecuencia, ha necesitado perfeccionar sus procedimientos de purificación.

Estos hechos entre otros muchos, justifican la importancia de los nuevos métodos analíticos: fotométricos, espectrográficos, polarográficos y ultimamen-

te, los métodos de análisis por medio de radiosótopos.

Dichos métodos pueden ser utilizados para la determinación cuali y cuantitativa de todos los elementos traza, con la precisión necesaria, mientras que los métodos ordinarios de análisis químico no son utilizables para esta finalidad. Estos nuevos métodos instrumentales presentan indudables ventajas pues, por ejemplo, permiten realizar el análisis a partir de pequeñas cantidades de muestras y además es posible en algunos casos, la determinación de uno o de varios elementos aún en presencia de otros, que a veces están en mayor concentración.

En general requieren operaciones previas de separación para eliminar los constituyentes que interfieren; otras veces, necesitan de una concentración previa del componente que se va a analizar. La preparación de la muestra, se realiza ordinariamente aplicando los mismos métodos del análisis macroquímico, aunque en menor escala. Estas operaciones de preparación son laboriosas y largas pero difíciles de evitar con los métodos actuales. Por otro lado se necesita el calibrado de los instrumentos frente a cantidades conocidas de la sustancia a determinar.

La naturaleza del problema analítico que se estudia determina a técnica que ha de utilizarse, siendo algunas veces necesario hacer uso de varios métodos, ha-

biéndose publicado trabajos de investigación que aplican los métodos polareográficos y colorimétrico simultáneamente (3), o también, cromatográfico y colorimétrico(4) et. et.

Para ciertos elementos, los métodos colorimétricos y espectrográficos dan buenos resultados y por ello, han sido aplicados con éxito en la determinación de una serie de elementos tales como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, boro aluminio etc. en suelos, materiales biológicos, minerales, plantas, etc. sin embargo, la determinación de cinc por estos métodos no da resultado satisfactorio a pesar de que ha sido objeto de numerosos estudios, dado el gran interés biológico que presenta este elemento.

Por ejemplo la determinación de cinc por el método colorimétrico, basado en la extracción del ditizonato de cinc de color rojo, con cloroformo o tetracloruro de carbono, carece de precisión.

Según Holland y Ritchie (5), el dietilditiocarbamato de sodio en solución de hidróxido amónico 0,02N inhibe la reacción de la ditizona con todos los metales, exceptuando el cinc. y por ello Cowling y Miller (6), proponen un método colorimétrico para la determinación de cinc en cenizas de plantas, haciendo uso del complejo ditizonato de cinc. Para ello, realizan una separación previa de

los metales extrayéndolos con solución de ditizona en cloroformo, a continuación, por agitación del extracto orgánico con ácido clorhídrico 0,02N, separan el cinc, que pasa al medio clorhídrico, y vuelven a extraer el cinc de esta solución con ditizona en presencia de dietilditiocarbomato sódico; sin embargo, la extracción del cinc en esta última operación no es completa, quedando una pequeña cantidad de cinc en la fase acuosa junto con otros cationes como complejos del anión dietilditiocarbomato.

Eve y Verdier (7), han estudiado la influencia del pH en la extracción y determinación colorimétrica de cinc con ditizona y dan un método colorimétrico modificando el de Cowling y Miller (6):

La determinación de cinc por vía espectroquímica no es lo suficientemente sensible ni aún empleando placas fotográficas especiales de gran sensibilidad(8)

La precisión y sensibilidad conseguida en la determinación de cinc por estos métodos es menor que la obtenida por el método polarográfico.

En el año 1925, el profesor Jaroslav Heyrowsky desarrolló y puso en práctica el método polarográfico. La polarografía está basada en el estudio de las variaciones de la corriente de difusión que se producen cuando se aplica un potencial progresivamente creciente, a los

electrodos introducidos en una solución electrolítica.

La relación entre estas dos magnitudes intensidad y potencial no es lineal, pues depende de los procesos que tienen lugar en los electrodos, de aquí que la curva de tensión-intensidad de un electrolito que contenga varios iones reducibles, presente unas saltos o escalones, llamadas ondas, que corresponden a los diferentes procesos de reducción que se verifican en el cátodo.

En los fenómenos electroquímicos, cada reducción lleva consigo un flujo de electrones hacia el cátodo, lo que se manifiesta por un aumento de la intensidad de corriente, de tal forma, que ésta aumenta cada vez que se alcanza el potencial de reducción de un nuevo catión, permaneciendo después constante, aunque la tensión aplicada continúe aumentando.

La posición de la onda en la curva de tensión-intensidad, o polarograma, se fija por el llamado potencial de semionda, que es el que corresponde al punto de inflexión de la curva; y para determinar la concentración del elemento, se mide la altura de onda, o diferencia de altura entre las dos ramas horizontales, en los casos más favorables, de la onda polarográfica.

El análisis matemático de las curvas de tensión-intensidad obtenidas en el polarógrafo, demuestra

que el potencial de semionda es característico del catión o anión analizados, constante e independiente de la concentración de éstos, y además, la altura de la onda correspondiente a una reducción o a una oxidación es proporcional a la concentración en que se encuentra el ión reducido u oxidado.

Se dispone, pues, de un medio muy sensible en análisis cualitativo y cuantitativo, sin más que trazar la onda polarográfica de la sustancia analizada y medir el potencial de semionda y la altura de onda.

En el análisis simultáneo de varios iones es de interés considerar también el ámbito de onda o espacio ocupado por la onda en el polarograma, pues de él dependerá el que elementos con potenciales de semionda próximos queden diferenciados, y por el contrario se superpongan las ondas no siendo, en este caso, posible la determinación analítica.

El potencial de semionda, altura de onda, y ámbito de onda definen por tanto, una curva polarográfica y varían para un mismo proceso electroquímico según las condiciones en que se obtiene el polarograma. Por ello, cuando se trata de proponer un método polarográfico para la determinación simultánea de varios elementos, es imprescindible estudiar y fijar ciertas condiciones pa-

ra que aquéllos sean óptimos, siendo necesario también operar en presencia de un electrolito extraño en exceso, que favorezca la difusión de los iones hacia los electrodos. Estas condiciones están representadas en la conocida ecuación de Ilkovic:

$$i_d = 0,627 \text{ n.F.C.D. } \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

que rige estos procesos electrolíticos, por una serie de magnitudes relacionadas con las constantes del capilar del electrodo de gotas de mercurio, como son velocidad de salida del mercurio, número de gotas de mercurio por minuto, o tiempo de goteo del capilar, y además tiene en cuenta también, el coeficiente de difusión de los iones en el electrolito. En consecuencia, la reproducción rigurosa de una onda se logra utilizando siempre el mismo capilar y el mismo soporte electrolítico, o solución fondo, y como además la temperatura influye sobre la viscosidad del medio electrolítico, y por tanto, sobre el coeficiente de difusión iónico, es importante también mantener constante la temperatura de la célula electrolítica.

Con el método polarográfico se puede determinar la casi totalidad de los cationes y gran parte de los aniones, encontrando un extenso campo de aplicación en Química Orgánica, Bioquímica, Edafología, Fisiología

etc., habiendo sido también aplicado con éxito a problemas de estructura y constitución moleculares o iónicas.

Los métodos polarográficos ofrecen amplias posibilidades de determinación simultánea de varios elementos en una sola operación. Considerando este hecho, y además la ventaja que la polarografía presenta para la determinación de cinc, decidimos aplicarlo para la determinación de dicho elemento y además, para la determinación de otros elementos que como níquel y cobalto producen interferencias sobre el cinc no solamente aplicando otros métodos, sino incluso en el polarográfico. Incluímos también el níquel en este estudio, por su semejanza analítica con el cobalto.

Se puede conseguir mediante la elección de un fondo electrolítico adecuado que las ondas polarográficas de los distintos elementos a determinar queden lo suficientemente separadas y delimitadas, y que no cause perturbación la presencia de otros elementos. El problema no siempre resulta sencillo de resolver y por ello la mayor parte de los métodos polarográficos están propuestos para determinar uno o dos elementos, después de la separación de las interferencias.

Nos propusimos establecer un método para la determinación simultánea de cobre, níquel, cinc y co-

balte, todos ellos de indudable interés biológico o técnico, mediante la utilización de una solución fondo única.

Aunque muchos autores, como veremos en la parte bibliográfica, han estudiado la determinación de algunos de los elementos que nos hemos propuesto, la determinación conjunta de todos ellos no la hemos encontrado resuelta mediante el método polaregráfico. Dado el indudable interés que ofrecen estos elementos en los diferentes materiales, creemos que queda suficientemente justificado el presente trabajo.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

Se ha realizado una revisión bibliográfica de los distintos métodos que han sido propuestos para la determinación de los elementos cobre, níquel, cinc, y cobalto.

De las numerosas publicaciones existentes hemos seleccionado aquéllas que están relacionadas con nuestro trabajo, encontrando métodos en los que se determina uno de estos elementos o varios de ellos simultáneamente en suelos, plantas, rocas, minerales, metales y aleaciones, utilizando los más diversos soportes electrolíticos.

La determinación de un elemento en solu-

ciones que no contengan otros iones que puedan producir interferencias, se lleva a cabo fácilmente utilizando una solución fondo conveniente. Sin embargo, generalmente es necesario eliminar previamente los elementos que interfieren cuando no se dispone de una solución fondo que separe suficientemente las ondas polarográfica de los diversos elementos. Entonces encontramos que los autores recurren a ambas posibilidades, es decir, hacen uso de los métodos de separación y concentración previa y además eligen una solución fondo adecuada con el fin de que en ésta el elemento investigado presente una onda polarográfica definida y separada de las de otros elementos que pudieran existir en la solución, y que pueden ser igualmente determinados en la misma solución fondo.

En el análisis de oligoelementos en plantas se suelen presentar menos inconvenientes que en el de aquéllos otros materiales, como suelos, rocas, aleaciones etc. por existir en éstos mas diferencias en las concentraciones de sus elementos componentes. En los dos casos es preciso una separación y concentración previa del elemento que se quiere determinar. En la bibliografía se encuentran diferentes métodos de separación y concentración previa.

La mayor parte de los métodos descritos en la literatura de la determinación polarográfica de

cinc en plantas y suelos, se basan en los procedimientos originales desarrollados por Stout, Levy y Williams(10) que separan cinc y otros oligoelementos de los macroelementos de la muestra, aluminio, hierro, manganeso, calcio, etc. por extracción con ditiona en cloroformo a pH determinado.

Se ha estudiado la influencia del pH en la extracción de cobre, níquel, cinc y cobalto con ditiona en presencia del anión tartrato ó citrato (11),(12), así como la extracción con ditiona empleando tetracloruro de carbono y otros disolventes orgánicos como benceno, clorobenceno, y diclorometano (13), pero parece ser que en tetracloruro de carbono la extracción de los elementos es más ventajosa.

Stout, Levy y Williams (10) determinan pequeñas cantidades de cinc en presencia de cobre, níquel, cobalto, cadmio, plomo y bismuto. Los elementos cobre, cinc, níquel y cadmio forman complejos de ditiona solubles en cloroformo, mientras que manganeso y hierro permanecen en la solución acuosa en presencia de citrato amónico. La solución cloroformica se agita con ácido clorhídrico 0,5N pasando el cinc, cadmio y plomo al medio acuoso. Esta segunda extracción se repite hasta que todo el cinc pasa a la solución clorhídrica. Se

evaporan a sequedad los extractos clorhídricos y se determinan cinc en solución fondo de acetato amónico 0,1N, y tiocianato potásico 0,025N, en el que la onda de cinc no es interferida por los otros metales como plomo cadmio y níquel. Ahora bien, la determinación de cinc por este método solamente será posible cuando su concentración sea igual o mayor que las concentraciones de plomo, cadmio y níquel.

Podemos citar a otros autores que aplican el mismo método de separación y concentración con ligeras variantes.

Menzel y Jackson (14), realizan la determinación simultánea de cobre y cinc en suelos o en plantas, verifican la extracción de estos metales con solución de ditizona en cloroformo y oxidan los ditizonatos metálicos con los ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico, concentrados evitando así la segunda extracción que realizan los autores anteriores.

La solución fondo está formada por hidróxido amónico, sulfito sodico y gelatina como supresor de máximos. En esta solución, la onda de níquel está separada de las de cobre y cinc, pero es difícil su medida cuantitativa por encontrarse en las plantas en concentraciones menores que el cobre. El manganeso se se-

para el cobre y cinc. La onda del cobalto coincide con la de cinc, pero según los autores, la concentración de cobalto en las plantas es muy baja para afectar a la determinación de cinc.

Maskawa y Yoneyama (15) determina cinc en hierros y aceros, siguiendo el procedimiento de extracción de Stout y Levy (10) y como soporte electrolítico utiliza cloruro amónico, hidróxido amónico y gelatina, observando que la onda polarográfica del cobalto es superpuesta a la de cinc.

Un procedimiento parecido al de Stout y Levy (10), es el propuesto por Walkley (16), (17), y (18) que extrae con solución de ditizona en cloroformo y destruye los ditizonatos metálicos con los ácidos sulfúrico nítrico y perclórico. Como solución fondo utiliza cloruro amónico, 0,1 M, tiocianato potásico 0,02 M y rojo de metilo 0,0002%.

Bonastre y Pointeau (19) determinan cinc por un procedimiento similar al de Stout y Levy (10) haciendo la extracción de cinc con ditizona en cloroformo en presencia de citrato alcalino, separando a continuación el cinc con ácido clorhídrico 0,5 N y polarografiando en solución fondo de tiocianato amónico, acetato amónico y ácido acético. En este medio, el potencial de semionda del

cinc es $-1,06$ V (E.C.S.). El cobre, que permanece en la solución de cloroformo al tratar con ácido clorhídrico $0,5$ N, se determina en solución fondo A.E.D.T. $0,06$ N a $\text{pH} = 8$, siendo su potencial de semionda $-0,40$ V (E.C.S.).

Pecsek (20) también determina cobre en A.E.D.T., encontrando la interferencia del hierro.

Miura (21), determina cinc en minerales de hierro en presencia de níquel y de cobalto en fondo de ácido acético N, acetato amónico N, tiocianato potásico $0,03$ N y gelatina $0,003\%$. El cinc da una onda cuyo potencial de semionda es $-1,05$ V (E.C.S.); el potencial de semionda del níquel es $-0,74$ V (E.C.S.) y el cobalto no produce onda antes de $-1,20$ V (E.C.S.).

Otros autores omiten la separación con ditizona y separan hierro, aluminio y manganeso por precipitación al estado de hidróxidos, pero este método presenta el inconveniente de la adsorción de los iones de la disolución por dichos precipitados, por lo que la determinación de cinc no es muy segura y así por ejemplo, Reed y Cumming precipitan con hidróxido amónico, hierro, aluminio y manganeso, evaporan a sequedad el filtrado y el residuo que contiene cinc, lo disuelven en el fondo de acetato amónico $0,1$ N, tiocianato potásico $0,025$ N, amorti-

guado con ácido acético a pH = 4,6. No interfieren manganeso, níquel, cobalto, plomo, cadmio y cobre. Aplican el método a la determinación de cinc en plantas (22) y en suelos (23).

La formación del ión cincato ha sido utilizado por algunos autores para llevar a cabo al separación de cinc de los elementos que en medio fuertemente alcalino de hidróxido sódico o potásico precipitan. Es la marcha seguida por Aral y Kysil (24), que proponen un método para determinar cinc en minerales de hierro y manganeso, conteniendo cobalto, en solución fondo de hidróxido amónico, sulfito sódico y gelatina.

Smythe y Gatehouse (25) utilizan el ácido, cinc y cadmio quedando separados de hierro, aluminio y de otros elementos que interfieren. A continuación, el cobalto se separa por precipitación con α -nitroso β -naftol, obteniendo los polarogramas de cobalto, y de cobre, níquel, cinc y cadmio separadamente. En ambos utiliza la solución fondo amoniacal.

Es posible realizar separaciones previas por electrolisis y a continuación aplicar el método polarográfico, u otro método.

Wigeon (26), determina así trazas de cinc en metales ferrosos, disolviendo la muestra de acero en ácido nítrico y eliminando hierro y manganeso por preci-

pitación con hidróxido amónico, cloruro amónico y persulfato amónico. El cobre se separa por electrolisis seguido de una extracción con ditizona en medio ácido para quitar las últimas trazas de este elemento, y después separan el cinc extrayendo nuevamente con ditizona a $\text{pH} = 5,5$. Destruye la materia orgánica por oxidación con los ácidos sulfúrico y perclórico y finalmente determina cinc en hidróxido amónico, cloruro amónico y gelatina.

F. Burriel y S. Rio (27), determinan impurezas de cobre, cadmio, níquel y cinc en plomos purificados. La eliminación del exceso de plomo que interfiere el análisis polarográfico de las citadas impurezas, se lleva a cabo por vía electrolítica, depositando el plomo sobre un ánodo de platino al estado de peróxido de plomo y como fondo utilizan, sulfato amónico 1,5 N, carbonato amónico 0,1 N, hidróxido amónico 0,5 N y gelatina 0,005%.

Eve y Verdier (28), determinan trazas de bismuto, hierro, plomo, antimonio, níquel, cobalto y manganeso en cobre purificado separando éste por electrolisis, siendo determinados los elementos sucesivamente en solución fondo de fluoruro sódico 0,1 M a 25°C . Si la muestra contiene cinc, éste interfiere en la determinación de níquel pues sus potenciales de semionda están

muy próximos. El potencial de semi-onda del níquel es - 1,12 v (E.C.S.), y el del cinc es - 1,14 V (E.C.S.).

En otro trabajo (7) estos mismos autores determinan cinc en plantas y suelos, sin realizar la separación previa de este elemento, utilizando como fondo tiocianato potásico y fluoruro sódico. En este medio, el hierro no da onda polarográfica al ser complejado por los iones fluoruros. La concentración de fluoruro sódico no debe ser mayor de 0,4 M pues si es superior disminuye la altura de onda del cinc y desaparece la onda del cobalto. Estudian la separación polarográfica de los iones níquel, cinc, cobalto y manganeso en este fondo, y obtienen los mejores resultados cuando la concentración de tiocianato potásico es 0,062 M.

También se ha hecho uso de la columna cromatográfica para conseguir separaciones y concentraciones de elementos, y así Carrit (29), determina trazas de metales en aguas naturales, separando al estado de diti-zonatos los diferentes metales plomo, cinc, manganeso, cadmio cobalto y cobre en una columna de acetato de celulosa granular, determinando manganeso con el espectrofotómetro y los otros con el polarógrafo.

Amula y Brajter (30), dan un método para determinar cobre, hierro y plomo, haciendo pasar la solución de muestra a través de una columna cromatográ-

fica que separa cobre y plomo de otros elementos. Como eluyente de cobre y plomo utilizan una solución de ácido clorhídrico diluido. Estos dos elementos se separan mediante otra columna cambiadora que retiene el plomo y finalmente, determinan cobre en solución fondo de hidróxido amónico 1,5 N y cloruro amónico 1,5 N.

Kemulo, Brajter y Rubel (31), polarografían níquel y cinc en presencia de hierro, después de un proceso de separación en columna cromatográfica, en solución fondo de tiocianato potásico 0,1 M y tartrato sódico 0,04 M como complejante del hierro, y metil celulosa 0,005 M como supresor de máximos.

El papel cromatográfico ha sido también empleado para la separación de los ditizonatos metálicos, especialmente la separación cromatográfica del ditizonato de cinc y su posterior determinación colorimétrica.

F. Burriel y R. Gallejo (4), determinan cinc por este método.

Bonig (32) pasa a cloruros los ditizonatos de cobre, cobalto y cinc y después de separarlos en papel cromatográfico, determina cinc por colorimetría.

No obstante, en ciertos casos es posible seguir una marcha sencilla como proponen Hakomori y

Yamamoto (33), para la determinación de cinc en cenizas de plantas. A un volumen determinado de la solución clorhídrica añaden hidróxido amónico hasta ajustar el pH a 3-4, y después polarografían cinc.

La solución fondo amoniacal ha sido muy utilizada para la determinación de cinc y de cobre, pues en este electrolito ambos elementos dan ondas perfectamente delimitadas. Por ello, Hohn (34) describe un método para la determinación de cobre y cinc en aleaciones de cobre, en solución de hidróxido amónico 1 N, cloruro amónico 2 N y gelatina 0,05% o tilosa 0,2%.

Esta misma solución fondo, ha sido también empleada por Shaikind (35), para la determinación de pequeñas cantidades de cobre, de cinc más cobalto, de cadmio, níquel y manganeso en aleaciones de plomo. Se observa que las ondas de cinc y de cobalto se superponen y por esto, el fondo amoniacal no puede ser utilizado para la determinación de cinc en presencia de cobalto o viceversa; y en efecto, Thanheiser y Maassen (36), que determinan cobalto y níquel en cloruro amónico 2 N e hidróxido amónico 2 N, hacen notar que si la concentración de cobalto es elevada se produce interferencia en la determinación de níquel y en medio amoniacal, los potenciales de

semionda de cinc y de cobalto están más próximas que los de níquel y cobalto. El potencial de semionda de níquel es $-1,02$ v (E.C.S.), el del cobalto es $-1,30$ v (E.C.S.) y el del cinc es $-1,43$ V (E.C.S.).

Aref'eva y Pats (37), realizan la determinación de cobre, cadmio, cinc y níquel en cloruro amónico amoniacal, pero si la muestra contiene cobalto éste es separado previamente con nitroso-naftol, siendo determinado también en fondo amoniacal.

En solución fondo de piridina se superponen también las ondas de cinc y de cobalto.

Wählin (38) utiliza la solución de piridina para eliminar la influencia del hierro y como fondo, al mismo tiempo, en la determinación de trazas de plomo, cobre, cadmio, níquel cinc y hierro en material orgánico, pero comprueba que en este medio, el cinc y cobalto se superponen.

Lasiewicz y Zawadska (39), determinan plomo, cobre, cinc en piritas en solución de piridina, encontrando igualmente que el cobalto interfiere en la determinación de cinc, siendo necesario hacer la corrección correspondiente.

Cooper y Mattern (40), polarografían cinc sobre y níquel en solución fondo constituida por

piridina y cloruro de piridina, pero si existe cobalto interfiere y se determina por colorimetría con sal de nitroso R.

Como podemos observar, la separación polarográfica de los elementos cinc y cobalto constituye un problema que ha sido estudiado por muchos autores, siendo muy diversos los métodos que se han propuesto para la determinación simultánea de ambos.

Cholak (41) y Martih (42), proponen la separación de cinc de los elementos cobre y cobalto basándose en la diferente estabilidad de los complejos de di-2-naftiltiocarbazona y dietiltiocarbamato con dichos metales: cinc cob e y cobalto.

Meites (43), propone un método para la determinación de cobalto en presencia de exceso de níquel o de cinc. Consiste en oxidar el ión cobaltoso en solución de cloruro amónico amoniacal con exceso de permanganato potásico, seguido de la destrucción de éste con sulfito de hidroxilamina, obteniendo el polarograma desde $-0,2$ v a $-0,8$ v (E.C.S.), pues el potencial de reducción del ión cobáltico es aproximadamente $-0,4$ V (E.C.S.). El exceso de hidroxilamina no reduce el complejo de cobalto. La solución fondo es hidróxido amónico

1 M. y cloruro amónico aproximadamente 0,45 M.

Este método es una modificación del de Melthoff y Walters (44), que realizan la oxidación con perborato sódico y eliminan el exceso de perborato sódico por ebullición.

Wyndaele y Verbeek (45) proponen un método para determinar cobalto en aceros, basado en la reducción del ión cobáltico a cobaltoso, previa oxidación de éste con bióxido de plomo, en A.E.D.F., eliminando los elementos que interfieren por precipitación con piperidina.

Nakagawa y Homura (46), examinan el método de Souchay y Faucherre (47), de reducción del ión cobáltico en A.E.D.F., oxidando previamente el cobalto con bióxido de plomo. La concentración que utilizan de A.E.D.F., sal disódica, es de 0,03 a 0,06 M. No interfieren níquel, cinc, cobre, plomo o vanadio, pero manganeso, hierro y cromo interfieren.

Jones (48), en un método para determinar cobre y cinc en suelos y plantas, elimina la interferencia del cobalto por extracción con solución de diti-zona en cloroformo en presencia de dimetilglioxima. La solución fondo que utiliza es ftalato ácido de potasio 0,1 M que da ondas satisfactorias para cobre y cinc.

Duca y Stanesco (3) hacen uso de los mé-

todos colorimétricos y polarográficos para la microdeterminación de cobre, plomo, níquel, cinc, cobalto y manganeso en suelos. Con el método polarográfico determinan cobre, níquel, y el cinc juntamente con el cobalto en medio amoniacal, determinando después el cobalto colorimétricamente.

Meites (49), (50), determina también trazas de níquel y de cinc en cobre y en sales de cobre en solución fondo que contiene cloruro amónico amoniacal y exceso de hidrazina. El cobre es separado previamente por electrolisis. El potencial de semionda del níquel es $-1,09$ v (E.C.S.) y el del cinc es $-1,32$ v (E.C.S.).

Teniendo en cuenta, que el cobre en solución amoniacal presenta dos ondas de reducción se ha llevado a cabo la determinación simultánea de los iones cúpricos y cuprosos por el método polarográfico (51).

Lysenko y Zelemina (52) determinan cinc en muestras de cobre sin eliminación previa de éste, empleando la solución de hidróxido amónico y cloruro amónico.

Phyllips y Morgan (53), determinan níquel y hierro simultáneamente, en soporte electrolítico de hidróxido amónico y cloruro amónico, o bien piridina y cloruro amónico, que contiene un exceso de ácido-sulfú-

galicólico.

El cinc, ha sido determinado también en granos de trigo por Hasinski (54), en el citado fondo de hidróxido amónico y cloruro amónico, después de la mineralización de la muestra por oxidación con los ácidos nítrico, sulfúrico y peracético.

Arf'eva y Posdnyakova (55), en solución fondo de sulfuro a ónico amoniacal determinan cobre, cadmio níquel, cinc, estaño y antimonio en titanio.

Para la determinación polarográfica de trazas de metales en presencia de hierro muchos autores han utilizado soluciones fondo que contienen piridina, por precipitar este reactivo al hierro.

Langane y Berlinger (56) determinan cobre níquel y cobalto en aceros en fondo de piridina y cloruro de piridina a pH de 5 a 5,5. El hierro y cromo precipitan mientras que cobre, níquel y cobalto forman complejos. El cobre en este medio, presenta dos ondas y las ondas de níquel y cobalto están separadas aproximadamente en 0,30 v. (E.C.S.)

Nikula y Codell (57), utilizan como fondo una solución de piridina y gelatina para determinar cobre, níquel y cobalto en minerales de titanio.

Se han propuesto métodos que emplean como soluciones fondo sales alcalinas como son cloruros,

nitratos y tartratos que, como las anteriores van bien para ciertos elementos y para otros presentan dificultades.

Zák (58), determina manganeso, cobre, cinc y antimonio en cenizas de plantas en solución fondo de cloruro de litio, pero en éste algo de hierro y de aluminio se hidrolizan los hidróxidos correspondientes, adsorben cinc y manganeso.

Jones (59), teniendo en cuenta este inconveniente, modifica el método y propone utilizar la misma solución de cloruro de litio para la determinación de manganeso y cinc en suelos, plantas y tejidos animales. Para ello, extrae hierro y cobre con cupferrón en disolución clorofórmica realizando una extracción posterior del cinc y manganeso, con dietilditiocarbamato sódico en cloroformo a $\text{pH} = 5,5$ que no extrae el aluminio y elimina así la adsorción del cinc y manganeso por los hidróxidos de hierro y de aluminio. Si la muestra contiene níquel y cobalto, hace una extracción con dimetilglioxama en cloroformo.

Bozsai (60) determina cinc en presencia de gran cantidad de aluminio, en hidróxido amónico y cloruro amónico, y para evitar la adsorción de cinc por el precipitado de aluminio y de hierro añade un

agente complejante como es el ácido sulfosalicílico.

Yanamoto (61), llega a cabo la determinación de hierro, cinc y manganeso en cenizas de plantas, modificando el método de Jones (59) para facilitar la determinación simultánea de cobre y de hierro. Para ello, extrae estos elementos con cupferron en cloroformo a pH 5-6, evapora el extracto a sequedad, tratando con los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico y a continuación, disuelve en ácido clorhídrico polarografiando hierro y cobre, en fondo de acetato sódico 1,5 M conteniendo A.E.D.T. 0,08M a pH= 6,2. El manganeso y cinc, son extraídos con solución de dietilditiocarbomato sódico en cloroformo, y después de tratar con los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, disuelve en agua determinando, cinc y manganeso en cloruro de litio, 0,5 M a pH = 6,2

Chisheuskaya (62), determina cinc en aguas residuales en solución de cloruro sódico 3 N.

Funk y Schäfer (63) utilizan también cloruro sódico 1-2 M para determinar plomo, cobre y cinc. El cobre se determina en presencia de A.E.D.T. y el cinc, eliminando previamente el plomo por electrolysis.

Dias y Lindermann (64) determinan cinc en soporte electrolítico de cloruro potásico 1 N y gelatina 0,005%. El potencial de semionda del cinc es -1,04 v (E.C.S.).

Labkovkaya y Reishakhrit (65), indican las posibilidades de determinar cobre, plomo y cinc en cloruro potásico 0,1N, ácido clorhídrico 0,03 N, después de reducir los iones férricos a ferrosos con hidroxilamina. En las condiciones en que se realiza la determinación, los iones cúpricos no son reducidos por hidroxilamina.

Barrows y colaboradores (66), determinan cinc en cenizas de plantas en solución amoniacal de cloruro potásico, sulfito sódico y gelatina. Hacen notar, que no interfieren los iones manganeso, níquel, cobalto, cadmio, cromo, y aluminio en la concentración en que se encuentran en las plantas.

Odono y Picasso (67) determinan trazas de metales en minerales de hierro. A pH = 4, y en solución fondo de cloruro potásico M, determinan cobre, plomo, y cinc. En otro método determinan níquel y cinc, en fondo de hidróxidoamónico M y cloruro amónico M.

La disolución fondo de cloruro cálcico 5 M ha sido estudiada por Reynolds, Shalcosky y Webber

(68), (69) observando el comportamiento polarográfico de cobre, plomo, níquel, cromo, cadmio y manganeso en ésta, y estudiando también la influencia del pH. El método no es seguro para níquel, pues las ondas de reducción de plomo, cromo, y níquel se superponen.

Weitzel y Fretsdorff (70) determinan cinc en material biológico. Su método es una modificación de los métodos de la ditizona. Terminada la mineralización de la muestra neutraliza a pH = 5,5, adicionando tártrato e hidróxido sódico, extrae con difeniltiocarbazona en tetracloruro de carbono, y después de destruir el complejo de cinc-ditizona, disuelve en fondo de tártrato sódico y sulfato sódico. El cobre, plomo y cadmio son detectados, pero no determinados cuantitativamente.

Sugihara y Saito (71) determinan cobre y cinc en solución de tártrato potásico y tiocianato potásico respectivamente como soportes electrolíticos, extrayendo primeramente cobre y cinc con ditizona en tetracloruro de carbono a pH = 9.

Bolesal y Hoffmann (72) hacen un estudio de la solución de tártrato de etilendiamina y pirofosfato sódico, como fondo para la determinación de diversos elementos como son cobre, níquel, cobalto, hierro.

cadmio y plomo, variando las concentraciones de los componentes del fondo, el pH y la relación de concentraciones de los elementos. Dan métodos para determinar cobre, hierro, cadmio y plomo en cinc, en una solución que contiene tartrato de etilendiamina 0,08 M y pirofosfato sódico M. (73).

En presencia de elevada concentración de cobalto estos autores, determinan trazas de cobre y de hierro en tartrato de etilendiamina 0,5 M y pirofosfato sódico 0,1M así como trazas de cobre y de níquel en tartrato de etilendiamina 0,25 M y pirofosfato sódico 1 M, utilizando fuchsina como supresor de máximos (74) (75).

Bolezal y Kovák (76), determinan trazas de cobre y hierro en níquel y en aluminio, utilizando la solución fondo anterior y también determinan cobalto en presencia de aluminio, hierro, cromo, manganeso, níquel, cinc, vanadio, molibdeno y wolframio, en etilendiamina M e hidróxido potásico M. El cobalto en este medio, forma un complejo cuyo potencial de semionda es $-0,71$ v (E.C.S.). (77).

Miura (78) ha utilizado también la solución fondo de tartrato de etilendiamina y pirofosfato sódico para la determinación de cobre y de hierro en

aluminio y en aleaciones de aluminio.

Este mismo autor (79), determina cadmio, níquel y cinc en aleaciones de cobre. El cobre se separa por precipitación al estado de tiocianato cuproso y en el filtrado, que contiene cadmio, níquel y cinc, se determinan estos elementos en solución fondo de hidróxido amónico, cloruro amónico, sulfito sódico y gelatina. La onda de cobalto se superpone a la de cinc y además, en la determinación de cinc, interfiere la presencia de manganeso.

En solución fondo de hidróxido sódico 0,1 N y en hidróxido sódico 1 N, el cinc da una onda perfecta, siendo los potenciales de semionda correspondientes $-1,42$ V y $-1,150$ V (E.C.S.), (80) (81).

Mangano y Berlinger (51), determinan pequeñas cantidades de cinc en presencia de cadmio, añadiendo un exceso de hidróxido sódico para precipitar el cadmio, determinando el ión cincato en el filtrado. Si la relación de cadmio a cinc es grande se observa que cantidades apreciables de cinc coprecipitan con el hidróxido de cadmio y en éste caso, el procedimiento solamente sirve para la detección de pequeñas cantidades de cinc.

Ishiboshi y colaboradores (82), determinan cinc en presencia de gran cantidad de cobre y de níquel, precipitando éstos con hidróxido sódico y determinan cinc en el filtrado. Eliminan el error debido a la coprecipitación de cinc, aplicando el método de adición para determinar cinc.

Tsinmergek1 y Krasnova (83) utilizan también la onda del ión cincato en presencia de gelatina para determinar cinc en cadmio metálico, en solución de hidróxido sódico, sulfato sódico y gelatina.

Rinsvark y colaboradores (84), miden la onda polarográfica del ión cincato, después de añadir versenato sódico o sal de tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético.

Yokosuka y Terikawa (85) determinan polarográficamente cinc en presencia de elevada concentración de níquel y de cobalto, pues en solución de hidróxido sódico en concentración mayor de 1,5 N, en presencia de A.E.D.T., el cinc produce una onda siendo su potencial de semionda $-1,2$ v (E.C.S.), sin la interferencia del cobalto y níquel.

También Nakagawa (86), determina cinc en soporte electrolítico que contiene A.E.D.T. e hidróxido sódico, pues en éste medio el potencial de se-

onda del ión cincato, según el autor, es $-1,50$ v (E.C.S.). El ión níquel es enmascarado en estas condiciones, y el manganeso está cuantitativamente precipitado. El cobalto da una onda a $-1,70$ v y aunque los iones ferrosos y férricos no se precipitan completamente, sus ondas de reducción están a $-1,63$ v y $-0,80$ v (E.C.S.) respectivamente, por lo que no interfieren.

Este mismo autor (87), utiliza el ácido nitrilo-triacético y acetato sódico a pH = 6,5-10, para determinar cinc en presencia de níquel o de cobalto, pues en este medio el potencial de semionda del cinc es $-1,50$, v (E.C.S.) mientras que las ondas de níquel y de cobalto desaparecen a pH 9. Si la concentración de níquel o de cobalto es mayor que la de cinc, la altura de onda de cinc decrece, a pesar de la acción complejante del ácido nitrilotriacético.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. APARATOS Y MEDIOS EMPLEADOS

3.1.1. Material de laboratorio

Para eliminar causas de error, ya que las cantidades a determinar son del orden del microgramo, y como en el laboratorio existen utensilios de latón, cobre, cinc, recubiertos a veces de sales básicas u óxidos que pueden impurificar los reactivos o las mismas muestras, es necesario utilizar mecheros de porcelana, placas de calefacción u hornillos eléctricos en lugar de los cerrientes. También el vidrio de los frascos y matraces ordinarios contiene elementos como boro, aluminio, cinc, hierro, en su composición, por lo que las soluciones ácidas o alcalinas en contacto con ellos, al cabo de cierto tiempo contienen estos elementos en cantidad apreciable. Las soluciones usuales atacan menos el material de vidrio Pyrex y especialmente la contaminación con cinc es despreciable,

por lo que hemos usado este tipo de vidrio en todos los casos.

El agua que se emplea para la preparación de soluciones, reactivos, para lavados de precipitados, y para enjuagar el material de vidrio ha sido bidestilada en destilador de vidrio Pyrex.

El material de vidrio es lavado con agua corriente después dos veces con ácido clorhídrico diluido 1:10 aproximadamente y al final con agua destilada varias veces.

3.1.2. Reactivos requeridos.

Acido sulfúrico concentrado ($d=1,83$).

Acido nítrico concentrado. ($d= 1.41$)

Acido perclórico concentrado ($d=$

Solución de ditizona en tetracloruro de carbono al 0,2%.

Tetracloruro de carbono puro.

Solución de fenolftaleína en alcohol etílico al 0,1%.

Hidróxido amónico concentrado ($d=0,91$.)

Solución de acetato sódico 0,5N.

Solución saturada de tiocianato potásico.

Solución de gelatina al 0,1%.

Solución de citrato amónico al 20%.

Solución de rojo de metilo en alcohol etílico al 0,02%

Dada la alta sensibilidad del método polarográfico es imprescindible el empleo de los reactivos en su máximo grado de pureza. Nosotros hemos utilizado productos puros para análisis, de marcas acreditadas y comprobado su pureza.

Además en todas las determinaciones y experiencias que después se describen, hemos llevado al mismo tiempo una determinación en blanco.

Citrato amónico.—Se purifica extrayendo los metales pesados que contenga con solución de ditizona en tetracloruro de carbono al 0,2%.

Para ello, se ajusta primeramente el pH del medio a 9 con hidróxidos amónico, y a continuación se añaden 5 ml. de solución de ditizona agitando fuertemente durante un minuto en un embudo de separación. Los primeros extractos son de color violeta o rojo cereza debido a la formación de complejos de ditizona con los metales. Se continua la extracción hasta que los extractos son de color verde intenso, color de la ditizona en tetracloruro de carbono, seguidamente se lava dos veces, agitando la solución acuosa con tetracloruro de carbono puro.

Todos los extractos se recogen aparte y de ellos se recupera el disolvente por destilación.

La solución de citrato amónico queda de color naranja, originado por la ditizona disuelta en el medio amoniacal.

Ditizona.- *N*-ifeniltiocarbazona. Para preparar la solución ditizona en tetracloruro de carbono se disuelven 0,2 gramos en 100 ml. de tetracloruro de carbono puro, calentando ligeramente (sobre unos 30°C para facilitar la disolución, filtrando después de enfriar con papel de filtro para análisis para quitar los residuos insolubles.

Quando se trate de un producto comercial impuro, que deja mucho residuo se puede purificar, agitando la solución unas cuatro veces en un embudo de decantación con hidróxido amónico 1:100, para extraer la ditizona como sal amónico soluble. Se filtra a través de un pequeño tapón de algodón para separar todo el tetracloruro de carbono. Después la solución amoniacal se hace ligeramente ácida con ácido clorhídrico, precipitando la ditizona, que es extraída con dos o tres porciones de tetracloruro de carbono. Estos extractos se agitan dos veces con un volumen igual de agua destilada y, separados los dos medios, se evapora el tetracloruro de carbono a 50°C, quedando el producto que se seca en desecador (11) La solución de ditizona en tetracloruro de carbono, así

como el producto se guardan en frasco tapado.

Tetracloruro de carbono.- Se purifica lavándolo sucesivamente con ácido sulfúrico diluido, hidróxido sódico, y agua destilada. Se separa el agua mediante un embudo de decantación, se pasa a un frasco que contiene carbonato sódico y después de algún tiempo se destila.

Alcohol etílico.-Purificado por destilación en presencia de cal.

Hidróxido amónico.-Se puede purificar por destilación recogiendo el amoniaco destilado en destilador de vidrio Pyrex, en agua redestilada enfriada en baño de hielo y sal.

Gelatina.- Disolver 0,1 gramo de un 100 ml. de agua destilada y añadir dos gotas de tolueno, para su mejor conservación. La disolución se hace calentando en baño maria y es conveniente preparar cada mes solución nueva.

3.1.1. Instrumentos utilizados.

- a) **Dispositivos para la electrolisis.**-Está formado por el denominado electrodo de gotas, que consiste esencialmente en un recipiente de vidrio que contiene mercurio purísimo, bidestilado, hasta un ensayo o señal, que no debe variar. El depósito va unido a un capilar de vidrio, mediante un tubo de goma, o mejor de plástico

El conjunto va montado sobre un soporte que permite subir o bajar el depósito y hacer fluir el mercurio, en forma de pequeñas gotas, por el extremo libre del capilar al ritmo deseado. Se obtiene así un electrodo cuya superficie se renueva continuamente.

Nosotros utilizamos un cátodo de gotas de mercurio, cuyo tiempo de goteo es de 25 gotas por minuto en agua destilada, y aun ánodo externo de calomelanos en solución de cloruro potásico saturado, como electrodo de referencia, unido al líquido electrolítico, mediante un puente de agar-agar y cloruro potásico. El extremo inferior del tubo capilar se introduce en la vasija electrolítica, de tal forma que queda cubierto por la disolución objeto de análisis. Según la ecuación de Nikovic: ya expuesta, la intensidad de corriente, depende de una serie de factores, pero podemos hacer que dicha intensidad de corriente solamente sea función de la concentración si mantenemos constante los demás y su magnitud, la altura de onda, nos dará una medida de la concentración.

Para ello mantenemos fijo la altura del depósito de mercurio, así como su nivel en él con objeto de que el tiempo de goteo, $t = \text{gotas/minuto}$, y m , velocidad de flujo del mercurio en el electrodo de gotas, medido el goteo en el aire, expresado en mg/seg. , sean

constantes, siendo además, necesario utilizar siempre el mismo capilar o de características muy parecidas.

La temperatura de la solución polarográfica no debe variar pues ejerce influencia sobre la corriente de difusión, ya que al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad de la solución y aumenta la difusión de los iones. Por cada grado que varía la temperatura, la altura de onda varía en 1,6%, por ello será conveniente usar un termostato.

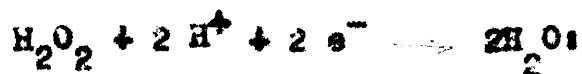
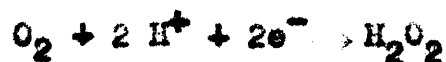
La cuba electrolítica consiste sencillamente en un tubo de vidrio de paredes gruesas, cuyo tapón de goma posee cuatro orificios, por los que se introducen: el electrodo de gotas de mercurio, el puente salino, un tubo de vidrio por el que burbujea el hidrógeno a través de la solución y un tubo pequeño, de vidrio también, para salida del gas.

El puente salino es de agar-agar y cloruro potásico, y se puede fabricar fácilmente en el laboratorio.

- b) **Dispositivo para la obtención del gas hidrógeno.**—Las soluciones acuosas obtenidas en las condiciones normales, contienen oxígeno disuelto del aire en estado molecular. La reducción polarográfica del oxígeno molecu-

lar tiene lugar en dos ondas sucesivas de igual altura correspondiendo la primera a la formación de agua oxigenada, y la segunda a la descomposición de ésta en agua. Ambas reducciones se verifican según las siguientes ecuaciones:

En solución ácida:



En solución neutra o alcalina



En solución fondo de ClK 0,05N y rojo

de metilo 0,000 5%, los potenciales de semionda correspondientes son:

$$E_{\frac{1}{2}} = 0,1 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = 0,9 \text{ V (E.C.S.)}$$

Como vemos estos procesos constituyen una gran interferencia en el análisis polarográfico, que es necesario eliminar totalmente.

Nosotros lo conseguimos por desplazamiento del oxígeno, pasando una corriente de gas hidrógeno a través de la solución polarográfica.

El hidrógeno es obtenido previamente por electrolisis de una disolución de hidróxido sódico al 30%, empleando electrodos de platino. El hidrógeno que se desprende en el cátodo, queda almacenado en una campana de vidrio que envuelve a este electrodo, y basta con abrir una llave que dicha campana posee en un tubo lateral, para hacerlo burbujear, por la solución

En lugar de hidrógeno, se puede burbujear gas nitrógeno, pasándolo antes por un frasco lavador que contenga hidróxido potásico y pirogalol. Koltzsch y Latimer (88) recomiendan, si la solución polarográfica es neutra o alcalina, una reducción con sulfito sódico, que muchos autores utilizan.

- c) **Polarógrafo.** Hemos utilizado un polarógrafo electrónico TINSLEY, que registra automáticamente la curva tensión-corriente o polarograma.

Los primeros polarógrafos eran de registro fotográfico, pero modernamente han sido reemplazados por aparatos registradores electrónicos que gozan de grandes ventajas con relación a los antiguos.

Está previsto de un registrador a pluma que por medio de dos resúos puede colocarse sobre el papel polarográfico en la posición conveniente.

En este aparato el polarograma es transmitido a la vista del operador, a velocidad regulable, según las condiciones del problema analítico que se estudia, pues el motor que hace girar el potenciómetro y a la vez impulsa, mediante un sistema de transmisión apropiado el cilindro sobre el que se arrolla el papel polarográfico, posee dos velocidades, lento y rápido.

Este polarógrafo, da la lectura directamente, suprimiendo la necesidad del revelado fotográfico de los aparatos antiguos, siendo posible seguir la marcha del análisis con comodidad, y reajustar a voluntad las condiciones de trabajo en cualquier momento.

La banda del papel es de 9 cm. de anchura, lo que permite realizar polarogramas amplios, se desarrolla a través de la ventana de observación y puede sacarse del aparato, una vez terminado el polarograma para su mejor estudio.

El papel polarográfico se calibra perfectamente, lo que permite determinar rápidamente y con exactitud los potenciales de semionda y las alturas de ondas de las curvas.

El potenciómetro que posee es automático y su escala comprende desde $+0,5$ V. hasta $-3,0$ V., y está dividida en décimas de voltios.

La corriente continua, de cuatro voltios requerida por el potenciómetro, es suministrada por una batería de dos acumuladores de plomo.

Tiene un mando que regula la sensibilidad del galvanómetro desde $0,001$, microamperios por cada división del papel hasta $2,25$ microamperios por división.

Las condiciones del problema que se estudia, por ejemplo, número de elementos y concentración de éstos, determinan la sensibilidad más conveniente que ha de utilizarse para que el polarograma obtenido quede dentro de la anchura útil del papel.

Para compensar la corriente de difusión de fondo, que nos daría trazos inclinados, el aparato dispone de un mando mediante el cual se puede oponer una intensidad proporcional, y de esta forma resultan trazos horizontales entre las diferentes ondas o saltos, que permiten una mejor lectura de los polarogramas.

El goteo incesante del cátodo produce un rizado característico en las ondas, debido a la variación periódica de superficie del mercurio. Una cur-

va polarográfica, el mismo ofrece un aspecto oscilante en todo su recorrido, y estas oscilaciones son tanto mas pronunciadas cuanto mayor es la sensibilidad.

El polarógrafo posee un sistema por medio del cual se intercalan unos condensadores que amortiguan las oscilaciones producidas por el goete.

Por último, con el polarógrafo EINSLEY se pueden llevar a cabo análisis por polarografía derivada, además de la directa que es la que se nos ha aplicado, principalmente.

3.1.4. preparación de las soluciones patrón.

Preparamos primeramente las disoluciones de concentración conocida (1000 microgramos/ml.) de los distintos cationes y luego por dilución, otras de 100 microgramos/ml. A partir de esta disolución se preparan otras mas diluidas: 10 microgramos/ml, 20 microgramos/ml, 5 microgramos/ml, etc.

Las primeras disoluciones se obtuvieron por pesada de las sales respectivas al estado de sulfato anhidro que se obtuvo de la sal hidratada, por calentamiento a una temperatura de 300° C. aproximadamente. Por último se añaden dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado, conservando las soluciones en frascos de vidrio Pyrex.

Se da una tabla con las temperaturas de deshidratación de los sulfatos hidratados y temperaturas de descomposición:

	Temp. de deshidrat.	Producto formado	Temp. de descomp.	Producto formado
$\text{SO}_4\text{Co}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	276°C	SO_4Co	720°C	CoO
$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	155°C	SO_4Cu	653°C	2CuO+SO ₃
$\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	225°C	SO_4Zn	702°C	3ZnO+2SO ₃
$\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	279°C	SO_4Ni	703°C	NiO

3.2. ESTUDIO DE LA COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS

3.2.1. Dificultades de la separación polarográfica de los elementos cobre, níquel, cinc y cobalto.

Con el fin de establecer un método analítico que permita la determinación simultánea de los elementos cobre, níquel, cinc y cobalto en suelos o en materiales biológicos, hemos ensayado diversos electrolitos con solución fondo, y también algunas sustancias supresoras de máximos, estudiando así mismo el comportamiento polarográfico de sus sales, sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de cinc y sulfato de cobalto, en solución acuosa.

La separación polarográfica de cobre de los otros elementos níquel, cinc y cobalto y por consiguiente su determinación simultánea con éstos, no presenta grandes dificultades. Se observa que en las soluciones que se utilizan como soporte electrolíticas, incluyendo también aquellas en las que el cobre produce dos ondas, correspondientes a los equilibrios:



el potencial de semionda de este elemento se halla com-

prendido entre $+0,02$ V y $-0,50$ V, medidos frente a un electrodo de calomelanos en cloruro potásico saturado (E.C.S.), y estos potenciales se encuentran tan distanciados de los potenciales de semionda del níquel, cinc y cobalto, que no se producen interferencias, siempre que la concentración de éstos sea del mismo orden de magnitud que la del cobre.

No ocurre lo mismo en cuanto a la separación polarográfica de níquel, cinc y cobalto entre sí, pues sus potenciales de semionda están tan próximos en la mayoría de las soluciones fondo empleadas, que aparecen interferencias por superposición de las ondas de níquel y de cinc, o bien de las de cinc y cobalto, no siendo posible en estos casos, medir la altura que corresponde a cada elemento.

Los potenciales de semionda de níquel, cinc y cobalto vienen a estar comprendido entre $-0,70$ V. y $-1,40$ V (E.C.S.), según se puede ver en la tabla adjunta.

En algunas soluciones fondo, los potenciales de semionda de estos iones son ligeramente distintos, cuando solamente uno de ellos se encuentra presente en la solución, pero si todos están juntos, se produce la superposición parcial o total de las ondas correspondientes.

También se puede observar que en otras disoluciones fondo estos elementos forman iones complejos muy estables y por tanto no dan onda polarográfica. La determinación simultánea de níquel, cinc y cobalto por el método polarográfico, solamente sería posible mediante el uso de una disolución fondo apropiada en la cual las tres ondas quedasen perfectamente delimitadas y suficientemente separados los potenciales de semi-onda correspondientes.

A continuación se expone un cuadro en el que podemos apreciar los potenciales de semi-onda de los tres elementos, níquel cinc y cobalto en diferentes disoluciones fondo, medidos frente al semi-elemento de camelanos en cloruro potásico saturado, a 25°C. de temperatura.

Potenciales de semiionda de cinc, cobalto y níquel, en diferentes soluciones fondo, medidas frente al semiiondo de calomelanos en ClK saturado; temp. 25°C.

Disolución fondo Potenciales de semiionda en volts.

	Cinc	Cobalto	Níquel
Oxalato amónico 0,08 M	-1,29	No da onda	No da onda
Oxalato amónico 0,20 M	-1,50	No da onda	No da onda
Acetato amónico 0,1 M	-1,09	-1,14	0,72
Tiocianato potásico 0,025 M			
Cloruro amónico 0,1 M	-1,07	-1,14	0,80
Tiocianato potásico 0,02 M			
Tiocianato potásico 0,08 M	-1,08	-1,17	-0,70
Cloruro amónico 0,08 M	-1,08	-1,26	-1,11
Cloruro de litio 0,08 M	-1,06	-1,21	-1,12
Cloruro sódico 0,08 M	-1,07	-1,25	-1,12
Cloruro potásico 0,08 M	-1,08	-1,27	-1,10
Cloruro bórico 0,05 M	-1,08	-1,37	-1,12
Sulfato de litio 0,08 M	-1,07	-1,31	-1,02
Hidróxido amónico 0,1 M	-1,12	-1,18	-1,02
Sulfato sódico 3%			
Sulfato sódico 0,08 M	-1,03	-1,30	-1,13

Los potenciales de semiionda indicados en este cuadro, han sido tomados de I.M. Kolthoff (51), excepto los señalados con un asterisco, que son experimentales.

3.2.2. Compartimiento polarográfico del sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de cinc y sulfato de cobalto en solución acuosa.

Hemos realizado este estudio, obteniendo una serie de polarogramas a partir de disoluciones acuosas de las sales: sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de cinc y sulfato de cobalto.

Para ello, se ha medido 0,5 ml. de cada una de la solución patrón correspondiente de concentración 100 microgramos/ml previamente preparada a partir de las sales respectivas al estado de sulfato anhidro y a continuación se ha evaporado a sequedad en pequeños matraces, recogiendo el residuo en 5 ml. de agua destilada, con lo cual la concentración de cada elemento es ahora 10 microgramos/ml. Después se ha eliminado el oxígeno disuelto en esta solución por desplazamiento con una corriente de gas hidrógeno.

Se observa que en este medio las ondas de cobalto y de cinc aparecen poco diferenciadas, no pudiéndose medir bien sus alturas de onda y que las de cinc y níquel se superponen.

Los potenciales de semionda medidos son los siguientes:

$E_{\frac{1}{2}}$ Cobalto = - 1,20V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = -1,03 V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,17 V.

$E_{\frac{1}{2}}$ níquel \dagger = 1,0 V (E.C.S.).

En el caso de ser mayor la concentración de cobalto, mas elevada que la de cinc, se ve que los potenciales de semionda son los mismos que los anteriores y que las ondas de cobalto y de cinc siguen diferenciadas, aunque resulta también difícil su medida, y además tanto en el primero como en el segundo caso existen máximos en las curvas, pues no se ha adicionado sustancia supresora de los mismos.

Como supresor de máximos ensayamos rojo de metilo (51), que ofrecía la ventaja de actuar al mismo tiempo como indicador de pH; por ello, con el fin de eliminar estos máximos y facilitar la lectura de la altura de onda, hemos añadido solución de rojo de metilo en concentración 0,003%, a estas soluciones, pero los polarogramas obtenidos nuevamente presentan anomalías que pueden ser debidas a efectos producidos por el colorante al pasar al medio acuoso, es decir, precipitación del rojo de metilo al cambiar el medio, o bien que al encontrarse éste en concentración supe-

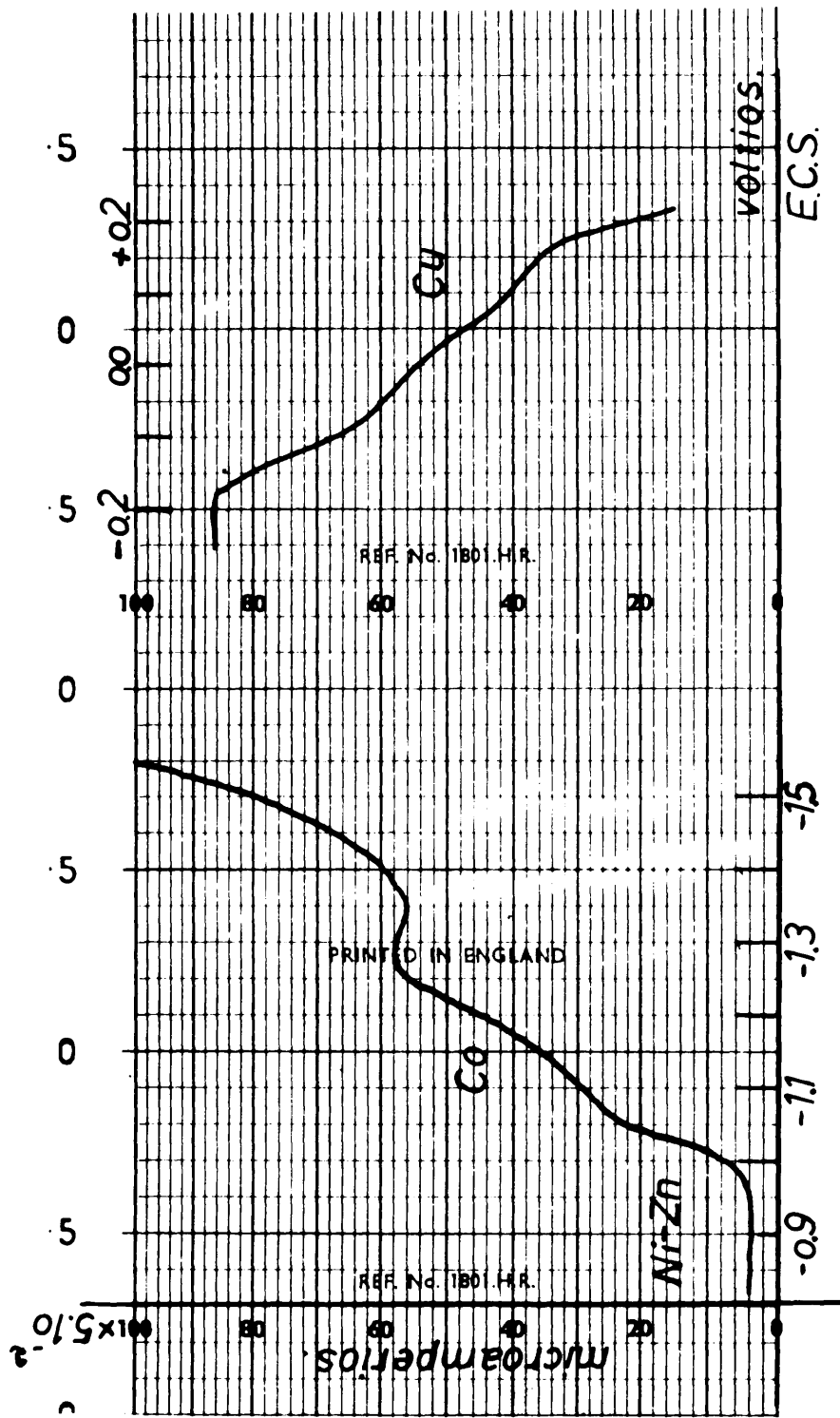


Fig. 1

Polarogramas de sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de cinc y sulfato de cobalto en solución acuosa.

rior a 0,001% en la solución y ser reducido en el electrodo de gotas de mercurio, influye sobre la corriente de difusión de los elementos. Por estas razones en otros experimentos posteriores hemos usado la solución de gelatina en lugar del rojo de metilo, como sustancia supresora de máximos, según detallamos más adelante.

La onda polarográfica de cobre en solución acuosa es de difícil medida, pues el salto anódico se confunde con el principio de la curva, que aparece a potenciales comprendidos entre + 0,10 V y + 0,20 V (E.C.S.)

El potencial de semionda del cobre en esta solución se mide con dificultad y su valor viene a ser aproximadamente:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = + 0,05 \text{ V (E.C.S.)}$$

La sensibilidad del galvanómetro que se ha utilizado para obtener estos polarogramas y los que se describen a continuación ha sido de 0,05 microamperios por división del papel polarográfico.

3.2.2. Ensayos con oxalato amónico.

Haciendo uso de la propiedad del cobalto, de formar en presencia de aniones oxalatos un ión

complejo tan estable que no produce onda polarográfica, propiedad ya indicada por Frajaler (89), según el cual podía determinarse pequeñas cantidades de cinc en presencia de níquel, cobalto y manganeso, utilizando solución casi saturada de oxalato amónico como solución fondo, hemos obtenido las ondas polarográficas de cobre y de cinc en solución saturada de oxalato amónico y en oxalato amónico 0,1N, haciendo uso en ambos, casos, de la solución de gelatina en concentración 0,001 %, como eliminador de máximos.

Encontramos que en oxalato amónico 0,1N las ondas de cobre y de cinc se miden perfectamente, siendo sus potenciales de semionda, medidos frente a un electrodo de calomelanos saturado:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,23 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,30 \text{ V (E.C.S.)}$$

Este fondo presentaba el inconveniente de que en él no era posible realizar el análisis directo de cobalto.

Meites (90) ha estudiado el efecto del pH sobre el potencial de semionda del complejo oxalato-cobre, encontrando el valor:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,20 \text{ V (E.C.S.)}$$

cuando el pH de la solución es 5,7

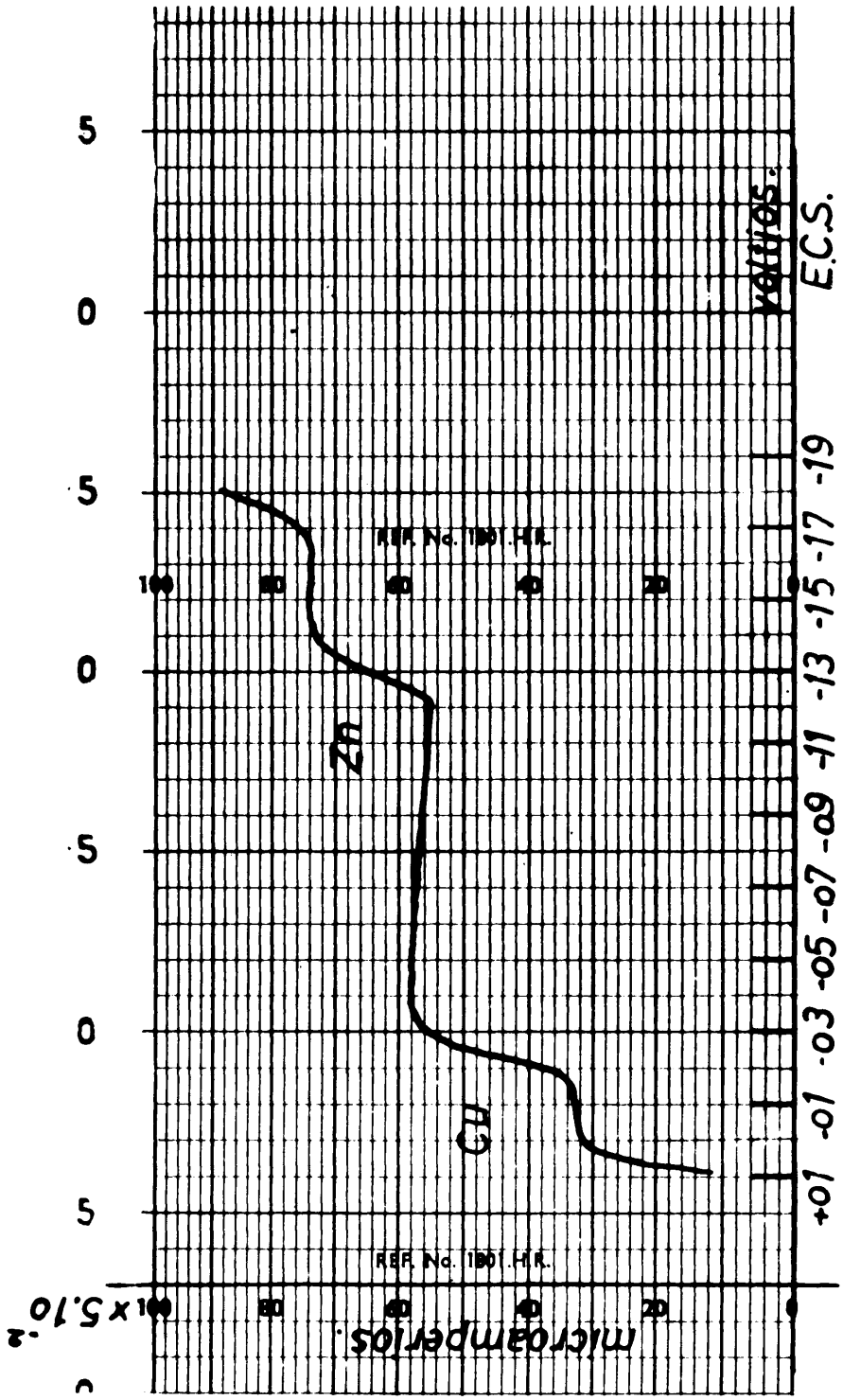


Fig. 2

Polarograma de cobre y cinc en solución fondo de oxalato amónico 0,1 N y gelatina 0,001 %.

Hemos estudiado otras soluciones como soporte electrolítico, en las que los iones no formen complejos muy estables, eligiendo aquéllas que presentaban los potenciales de semionda de cinc y de cobalto más separados.

3.2.4. Ensayos con sulfatos de litio.

En sulfato de litio ha sido utilizado por K. Saiz del Rio (91) para la determinación polarográfica de cinc y de cobre en plantas.

Nosotros hemos ensayado la solución de sulfato de litio 0,1M. y gelatina en concentración 0,001%, obteniendo los siguientes potenciales de semionda para cinc y cobalto:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,37 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = -1,09 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ Co} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,28 \text{ V.}$$

Hemos medido también los potenciales de semionda de cobre y de níquel en la misma solución fondo, encontrando:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = -1,02 \text{ V. (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = +0,05 \text{ V. (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ Zn} - E_{\frac{1}{2}} \text{ Ni} = 0,07 \text{ V}$$

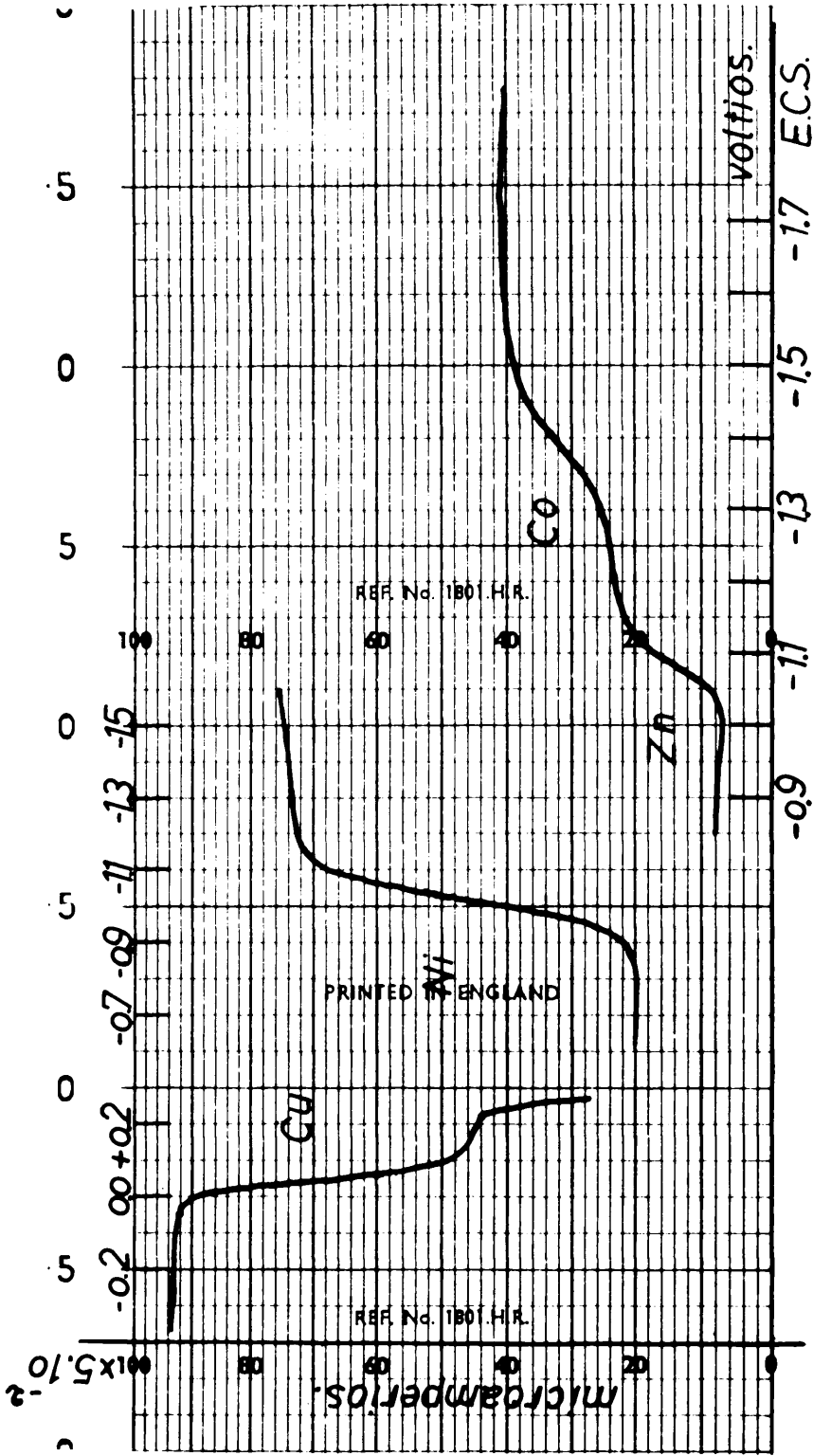


Fig.3

Polarogramas de cobre, níquel, cinc y cobalto en solución fondo de sulfato de litio 0.1M y gelatina 0.001 %.

Observamos que aparecen diferenciadas las ondas de cinc y de cobalto y que los potenciales de semionda de níquel y de cinc están tan próximos que sus ondas se unen cuando los dos elementos se encuentran juntos.

1.2.5. Ensayos con sulfato sódico.

Se ha estudiado el comportamiento polarográfico de cinc, cobalto, cobre y níquel en solución de sulfato sódico 0,08M. y tilosa 0,001%. En este caso hemos ensayado la solución de tilosa como supresor de máximos, con buen resultado.

Los potenciales de semionda obtenidos son los siguientes:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,28 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = -1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,25 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = -1,13 \text{ V. (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = +0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ Ni.} - E_{\frac{1}{2}} \text{ Zn} = 0,10 \text{ V.}$$

La diferencia entre los potenciales de semionda de Co y de Zn es pequeña y por consiguiente las medidas de las alturas de onda se hacen con dificultad y poca exactitud, volviendo además las alturas de onda de níquel y de cinc.

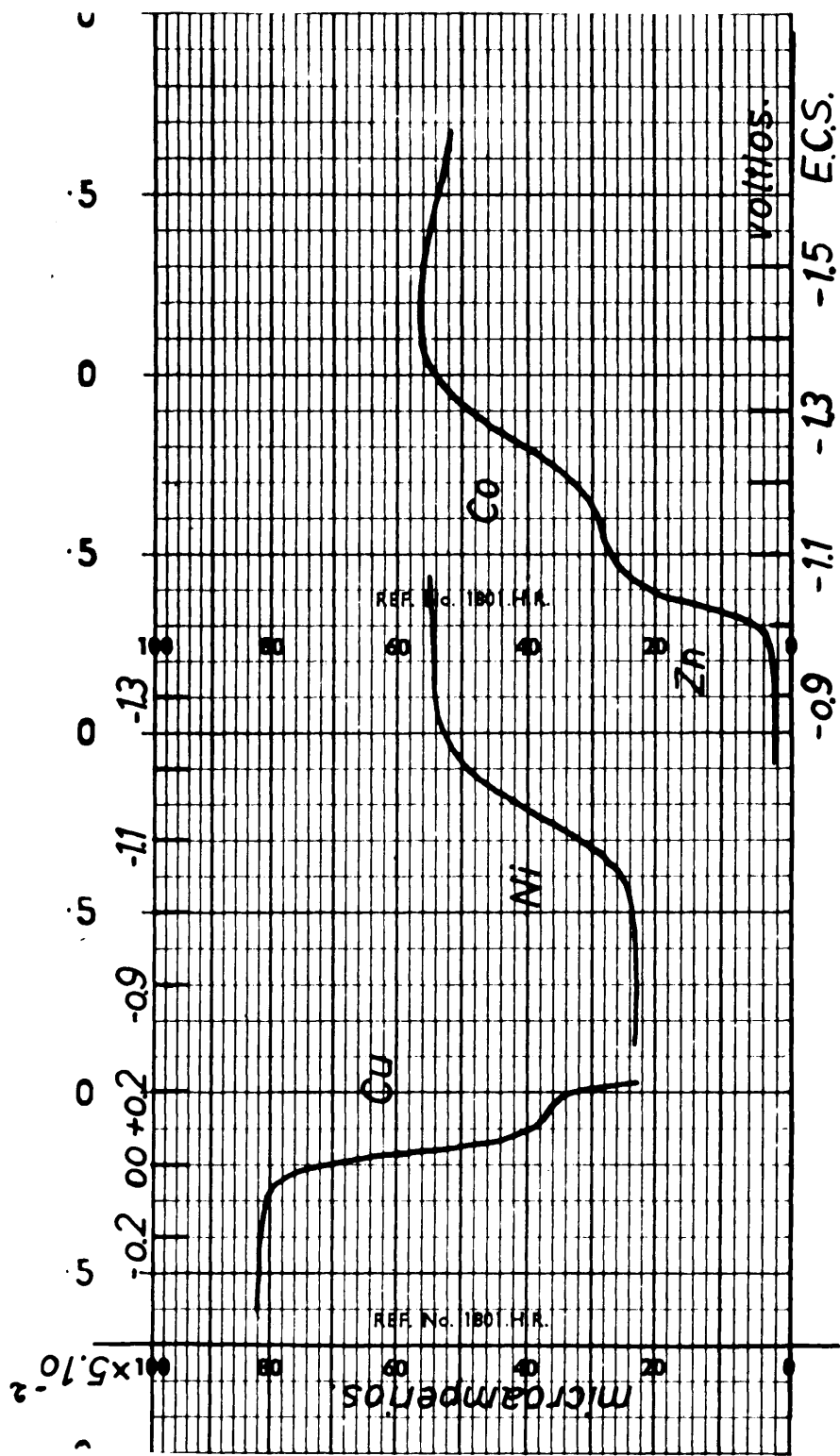


Fig.4

Polarogramas de cobre, níquel, cinc y cobalto en solución
fondo de sulfato sódico 0.08M y tilosa 0.001%.

3.2.6. Ensayos con acetato sódico.

Hemos utilizado la solución de acetato sódico como electrolito fondo para el estudio de las ondas polarográficas de cobre, níquel, cinc y cobalto.

Observando que en esta disolución fondo se obtenía una diferencia de potenciales de semionda de cobalto y de cinc igual o mayor que 0,25 V, para ciertas concentraciones de acetato sódico, hemos hecho algunos ensayos para determinar qué concentración de éste es la más adecuada para conseguir una buena separación de estas ondas.

Se han obtenido polarogramas de soluciones que contenían

- a) 10 microgramos/ml. de cobalto, 10 microgramos/ml. de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en solución de acetato sódico 0,01 y rojo de metilo 0,002%.
- b) 10 microgramos/ml. de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en acetato sódico 0,03N y rojo de metilo 0,002%.

En ambas experiencias se observa que no aparecen claramente diferenciadas las ondas de cinc y de cobalto, y en cuanto a la onda de cobre continua confundiendo con el salto del anión.

- c) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/n. de cinc

y 10^0 microgramos/ml de cobre en solución fondo de acetato sódico 0,05N.

Se obtienen dos ondas correspondientes a cinc y a cobalto, cuyos potenciales de semionda son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,25 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,04 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,21 \text{ V.}$$

Las ondas se hallan mas separadas y su medida resulta mas fácil.

La onda de cobre se puede medir en este medio y su valor es:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = + 0,03 \text{ V. (E.C.S.)}$$

En los experimentos anteriores, se ensayó de nuevo el rojo de metilo como supresor de máximos, en contrando anomalías semejantes a las ya descritas.

En el último caso se añade rojo de metilo en concentración 0,002%, apreciándose una disminución en la separación de las ondas lo que hace que no sea posible su medida y cuando la concentración de rojo de metilo es 0,006%, se obtiene ya solamente una onda.

- d) 10^0 microgramos/ml de cobalto, 10^0 microgramos/ml de cinc y 10^0 microgramos/ml de cobre, en solución de acetato

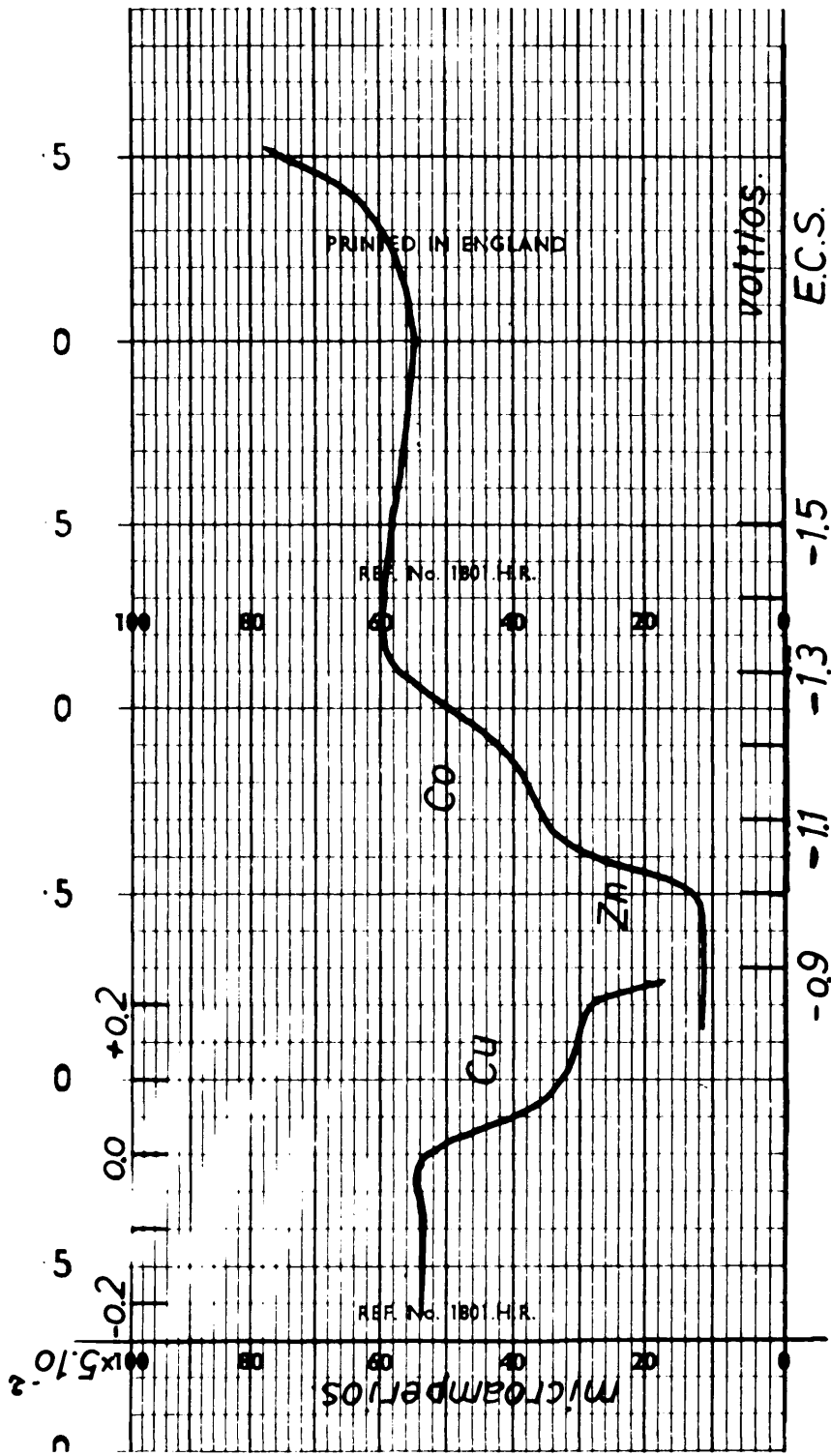


Fig. 5

Polarogramas de cobre, cinc y cobalto en solución
fondo de acetato sódico 0.05 N.

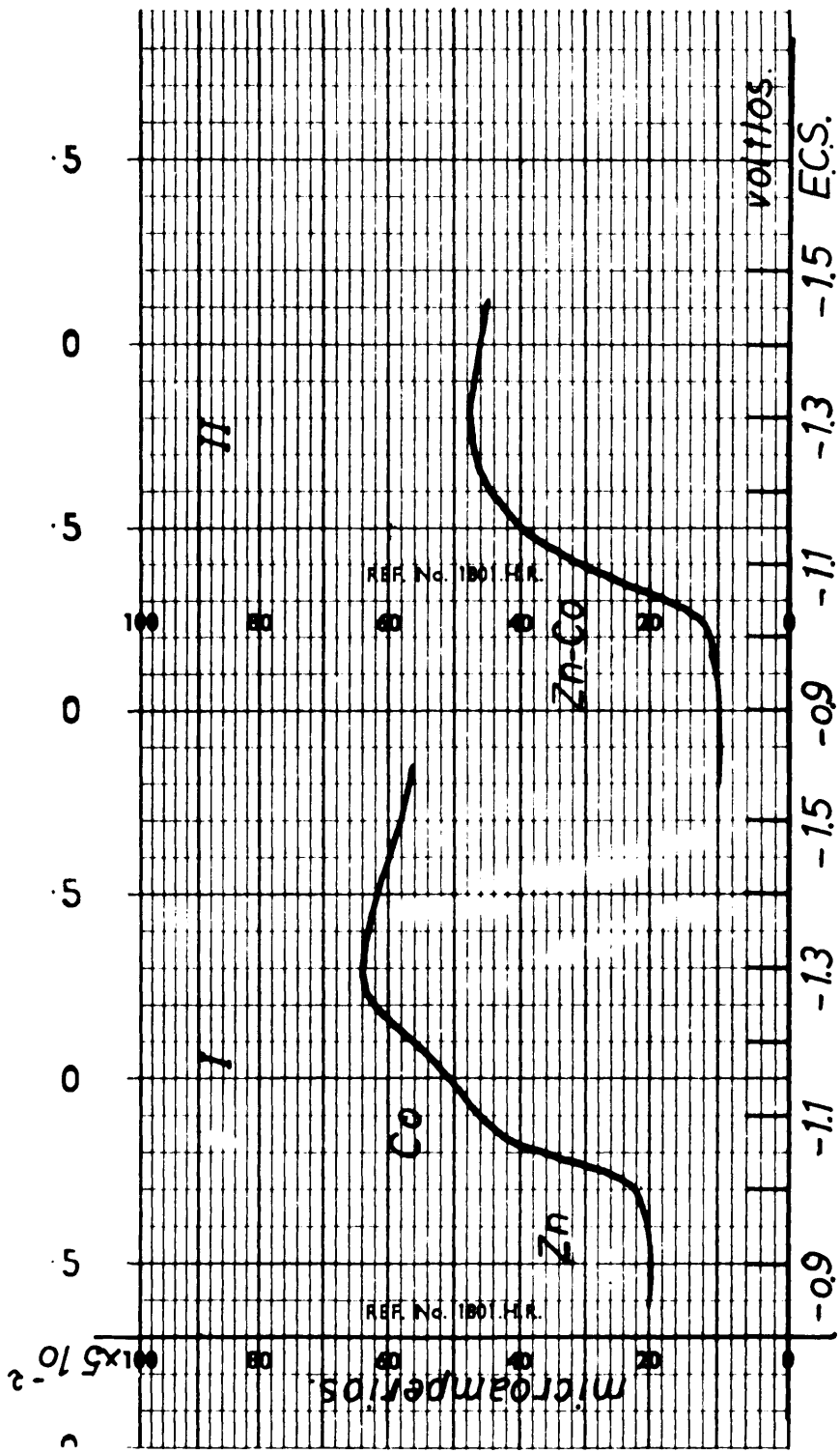


Fig. 6

- I. Polarograma de cinc y cobalto en solución fondo de acetato sódico 0.05 N y rojo de metilo 0.002 %.
- II. Polarograma de cinc y cobalto en solución fondo de acetato sódico 0.05 N y rojo de metilo 0.006 %.

sódico, 0,1 N sin supresor de máximos.

Los potenciales de semionda son los siguientes:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = - 1,26 V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,04 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,24 V.

$E_{\frac{1}{2}}$ cobre = + 0,03 V (E.C.S.)

La onda polarográfica de cobre es perfectamente medible.

Al añadir rojo de metilo en concentración, 0,006%, se obtiene otro polarograma en el que ha desaparecido el trazo de separación de ambas ondas, cortándose la altura de la onda de cobalto al mismo tiempo que aumentan las oscilaciones en la corriente de difusión, producidas por el crecimiento y goteo continuo del mercurio en el electrodo de gotas, fenómenos que se producen como se ha podido observar también, en posteriores polarogramas al aumentar la concentración de rojo de metilo.

Si la concentración de cobalto es mayor que la de cinc, se obtienen los mismos potenciales de semionda.

En el caso del cobre, también la altura de onda disminuye y deja de ser medible. Esta disminu-

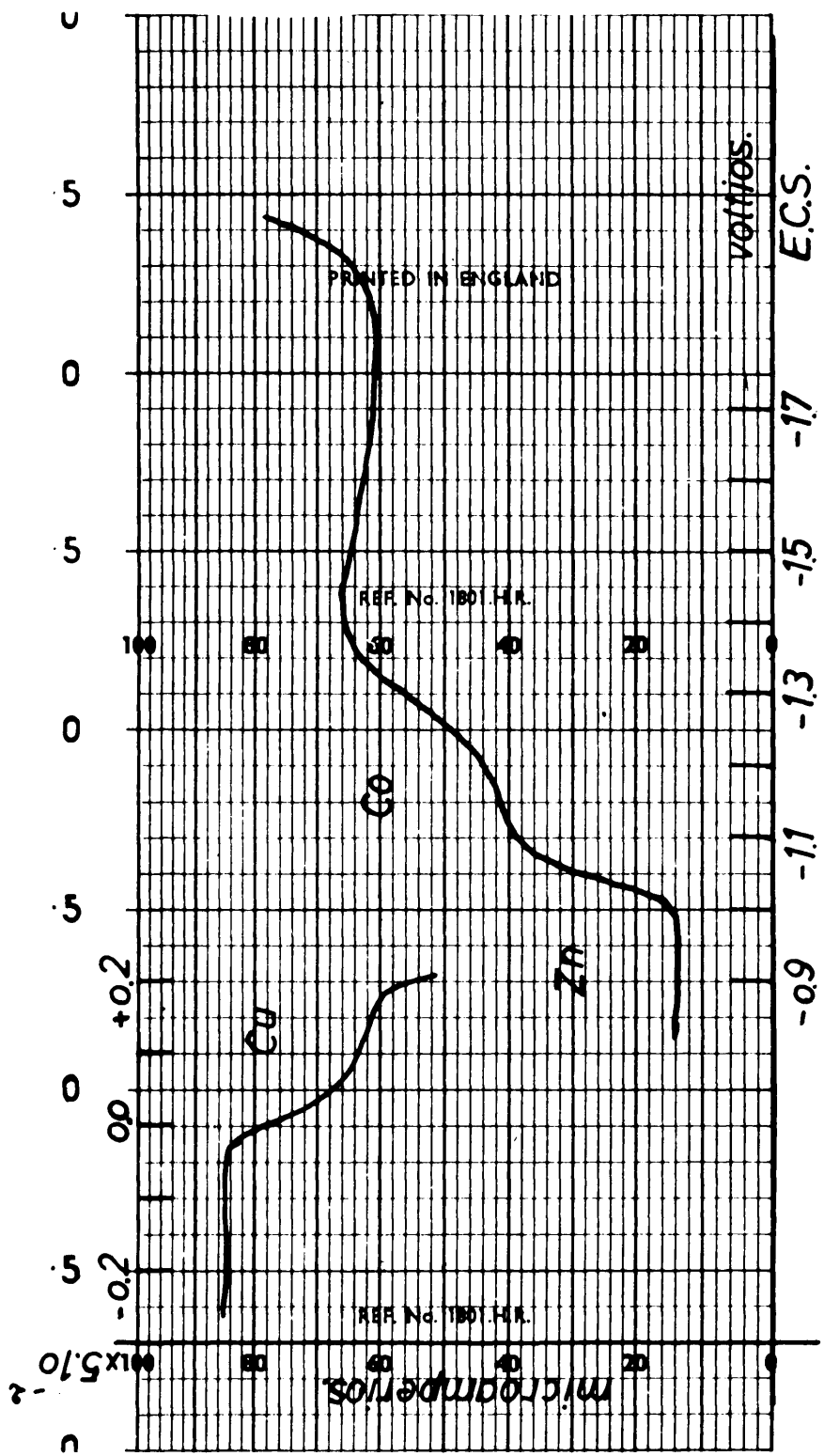


Fig. 7
 Polarogramas de cobre, cinc y cobalto en solución
 fondo de acetato sódico 0.1N

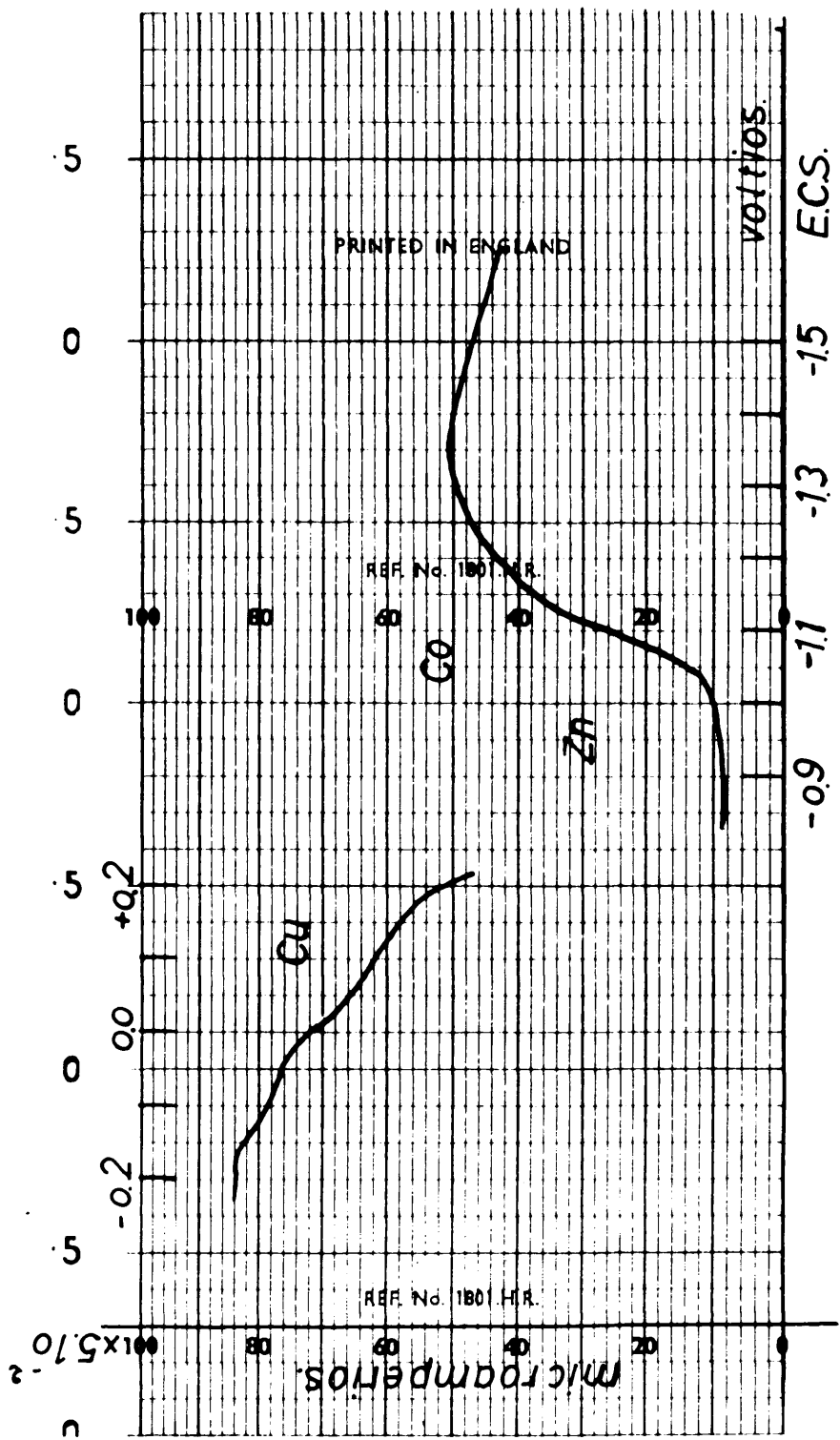


Fig. 8

Polarogramas de cobre, cinc y cobalto en solución fondo de acetato sódico 0.1 N y rojo de metilo 0.006 %.

ción de la altura de onda, se debe probablemente a un decrecimiento en la corriente de difusión porque decrece la movilidad de los iones, reducibles, al aumentar la concentración del supresor de máximos.

- e) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre, en acetato sódico 0,5 N.

En esta solución fonde los potenciales de semionda son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,42 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,35 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = + 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Añadiendo rojo de metilo en concentración 0,002%, encontramos los siguientes potenciales de semionda:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,39 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,32 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Con solución de rojo de metilo en concentración 0,006%, los potenciales de semionda son:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = - 1,38 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,07 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,31V.

$E_{\frac{1}{2}}$ cobre = - 0,03 V (E.C.S.).

Adicionando rojo de metilo en mayor concentración, las ondas dejan de ser perfectas, aunque se sigue el trazo de separación de cinc y de cobalto aproximadamente con la misma diferencia de potenciales de semionda.

- f) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre, en solución de acetato sódico 0,7N.

Se miden los siguientes potenciales de semionda:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = - 1,42 V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,07 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,35 V

Si aumentamos la concentración de cobalto a 20 microgramos/ml o la disminuimos a 5 microgramos/ml, se mantiene esta misma diferencia de potenciales de semionda, diferencia que continúa permaneciendo constante al aumentar la concentración de cinc a 20 microgramos/ml, o al disminuirla a 5 microgramos/ml, y

también cuando se añade rojo de metilo en concentración 0,002 ó 0,003%, observándose las mismas anomalías para mayor concentración del supresor.

- g) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en fondo acetato sódico 1 N.

Los potenciales de semicelda son los si-

guientes:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,47 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = -1,08 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,39 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Añadiendo rojo de metilo en concentración 0,001%, obtenemos:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,45 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = -1,08 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,37 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Cuando la concentración de rojo de metilo es 0,002%, se obtiene:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = - 1,44 V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,07 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,37 V.

$E_{\frac{1}{2}}$ cobre = - 0,04 V (E.C.S.)

Si la concentración de rojo de metilo es 0,006%, los valores de los potenciales de semionda son:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = - 1,44 V (E.C.S.).

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,08 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,36 V.

$E_{\frac{1}{2}}$ cobre = - 0,03 V (E.C.S.)

pero las alturas de onda han disminuido y las curvas son irregulares. Si, por último, aumentamos más la concentración del supresor de máximos, estos efectos se acentúan.

h) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc 10 microgramos/ml de cobre en solución de acetato sódico 1 N y tilosa en concentración 0,001%.

Hemos medido los siguientes potenciales de semionda:

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto = -1,45 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cinc = - 1,08 V (E.C.S.)

$E_{\frac{1}{2}}$ cobalto - $E_{\frac{1}{2}}$ cinc = 0,37 V.

$E_{\frac{1}{2}}$ cobre = - 0,03 V (E.C.S.).

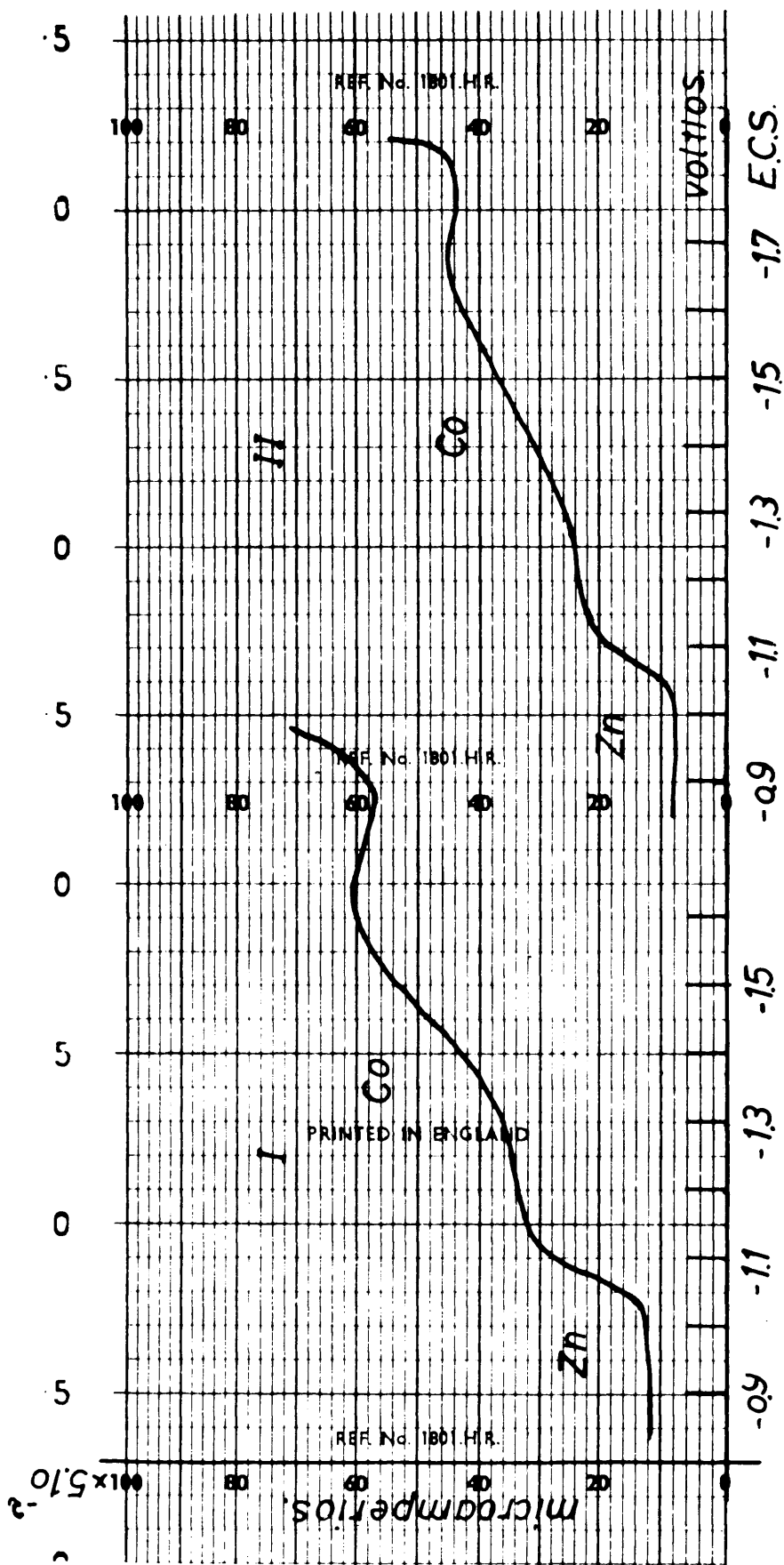


Fig.9

I. Polarograma de cinc y cobalto en solución fondo de acetato
sódico 1N y rojo de metilo 0.001%.

II. Polarograma de cinc y cobalto en solución fondo de acetato
sódico 1N y tilosa 0.001%.

Al aumentar la concentración de tilosa disminuyen las alturas de onda, y se aproximan las ondas de cinc y de cobalto; así para una concentración de tilosa de 0,003%, los potenciales medidos son:

$$E_{\text{cobalto}} = - 1,34 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cinc}} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cobalto}} - E_{\text{cinc}} = 0,27 \text{ V.}$$

$$E_{\text{cobre}} = - 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Cuando la concentración de tilosa es 0,006%, medidos:

$$E_{\text{cobalto}} = - 1,30 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cinc}} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cobalto}} - E_{\text{cinc}} = 0,23 \text{ V.}$$

$$E_{\text{cobre}} = - 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

- 1) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en solución fondo de acetato sódico 0,5N y tilosa 0,001%.

Los potenciales de semionda son los siguientes:

$$E_{\text{cobalto}} = - 1,38 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cinc}} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\text{cobalto}} - E_{\text{cinc}} = 0,31 \text{ V.}$$

$$E_{\text{cobre}} = - 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Con tilosa 0,003%, se obtienen los potenciales:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} = -1,17 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = -0,97 \text{ (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = 0,20 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobre}} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

Observamos que los potenciales de semionda de cinc y de cobalto se aproximan, mientras que el potencial de semionda del ión cobre no ha variado.

j) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en acetato sódico 1N y gelatina, 0,001% como supresor de máximos.

Se ha medido los potenciales de semiondas:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} = -1,45 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = -1,08 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = 0,37 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobre}} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

En solución fondo de acetato sódico 1N y gelatina 0,006%, los potenciales de semionda son:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} = -1,33 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = -0,98 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = 0,35 \text{ V.}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobre}} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

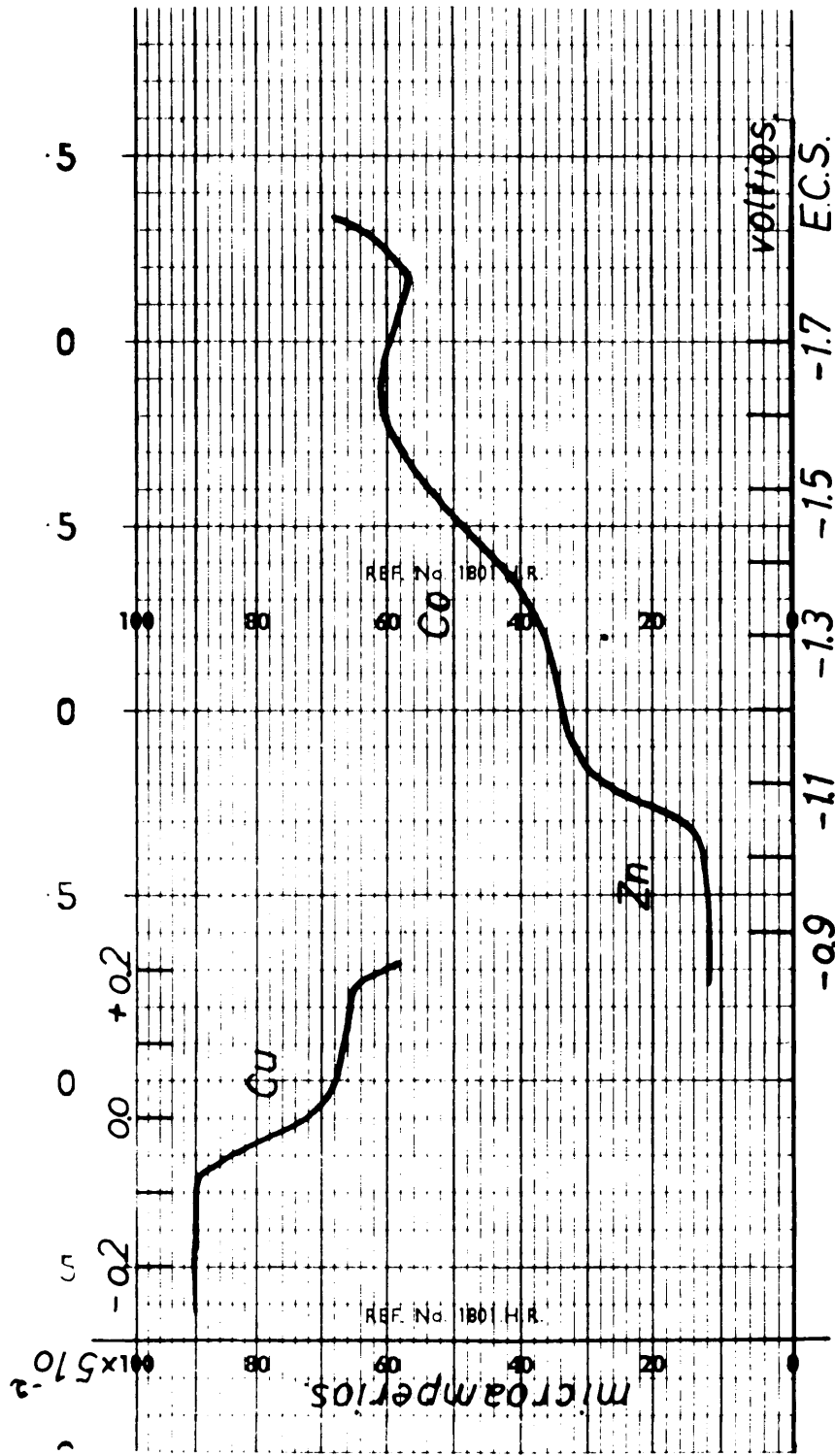


Fig. 16

Polarogramas de cobre, cinc y cobalto en solución
fondo de acetato sódico 1 N. y gelatina 0.001%.

Disminuyen las alturas de onda al aumentar la concentración de gelatina.

- k) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de cobre en solución fondo de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%.

Los potenciales de semicelda de los cationes estudiados son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,42 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = -1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = 0,35 \text{ V}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = -0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

En todas las experiencias hemos puesto cinco mililitros de la solución fondo acetato sódico, de la normalidad indicada en cada una de ellas y además, hemos añadido una o mas gotas del supresor de máximos, de concentración 0,1%, según la concentración de éste que se cita en cada caso.

El polarograma obtenido en fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, presenta alturas de onda mayores que las obtenidas en las experiencias h)

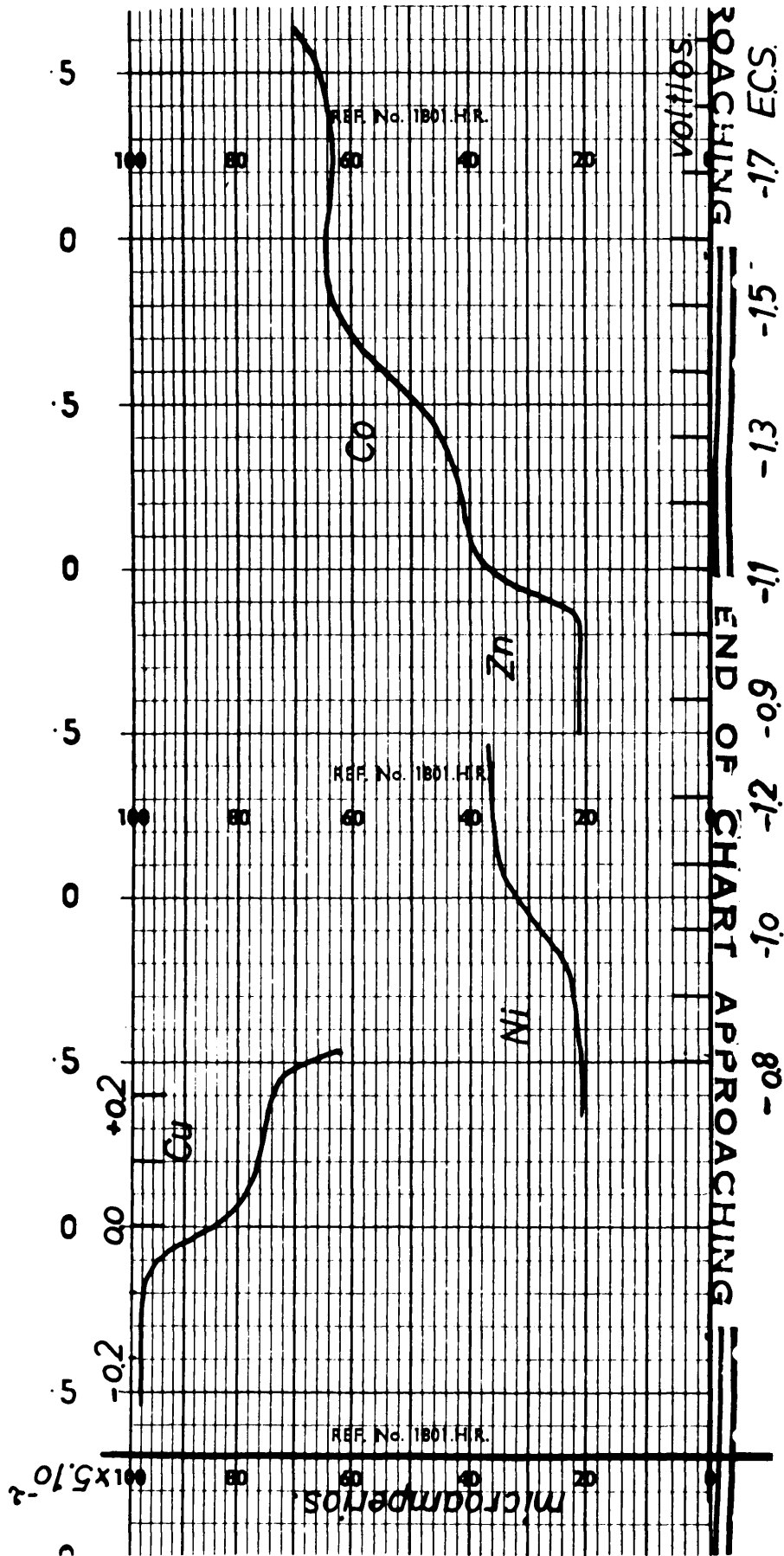


Fig. 11

Polarogramas de cobre, níquel, cinc y cobalto en solución fondo de acetato sódico 0,5 N y gelatina 0,001 %.

1), j), lo que hace que el error visual cometido en su medida sea menor, además de que las ondas se encuentran en este fondo perfectamente delimitadas.

Se observa que en solución de acetato sódico concentrado como es acetato sódico 4N, aparecen confundidas en una onda las de cinc y de cobalto y se puede apreciar, aunque sea imposible su medida, que las alturas son menores que las obtenidas en concentraciones más bajas de acetato sódico. Este fenómeno se puede explicar si tenemos en cuenta que al aumentar la viscosidad del medio disminuye el coeficiente de difusión de los iones, lo cual lleva consigo una disminución de la corriente de difusión.

Si diluimos los cinco mililitros de la solución polarográfica anterior al doble, quedando entonces solución de acetato sódico 2N, aparece el trazo que separa las ondas de cinc y de cobalto aumentando también sus alturas, a pesar de que la concentración de cobalto, y cinc y cobre ahora será 5 microgramos/ml.

En acetato sódico 2N y rojo de metilo 0,002%, las alturas de onda que se obtienen polarografiando una solución que contiene 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml

de cobre, son menores que las obtenidas cuando la concentración de acetato sódico es 1N, 0,5N o menor.

Todos los polarogramas han sido trazados en igualdad de condiciones en lo que se refiere a sensibilidad del galvanómetro, amortiguamiento, temperatura, tiempo de goteo del mercurio, etc., requeridos por la ecuación de Ilkovic.

De todas las experiencias realizadas utilizando como solución fondo acetato sódico, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- 1^a Al aumentar la concentración del fondo acetato sódico el potencial de semionda del cobre se hace mas negativo, manteniéndose en $-0,03$ V (E.C.S.), en acetato sódico 0,5N y en acetato sódico 1N, haciéndose mayor el trazo que separa el final de la onda del anión y principio de su onda, lo que facilita considerablemente la medida de su altura de onda.
- 2^a El potencial de semionda del cinc, se mantiene casi constante al variar la concentración de acetato sódico pero en el caso del cobalto, su potencial se desplaza hacia potenciales mas negativos al aumentar la concentración del fondo, siendo mayor la diferencia de potenciales de semionda de estos elementos. La máxima diferencia, con un valor de $0,39$ V corresponde al acetato

sódico 1N, siendo 0,35V, en acetato sódico 0,5N.

- 3^a Para la misma concentración de los cationes estudiados existe un intervalo de concentración de la solución de acetato sódico comprendido entre 0,1N y 1N, dentro del cual se presentan las mayores alturas de onda y permanecen constantes. Al ser mayor la altura de onda lo es también la sensibilidad.

Quando aumenta la concentración del fondo, por ejemplo 2N, las alturas disminuyen, quedando muy rebajadas en acetato sódico 4N.

- 4^a La solución de gelatina en concentración 0,001%, ha resultado lo mas conveniente como supresor de máximos, por dar ondas mayores y mas reproducibles.

Ante todos los resultados obtenidos, decidimos no utilizar la solución de rojo de metilo como supresor de máximos, a pesar de que actua también como indicador del pH del medio, ante las perturbaciones que produce, así como tampoco la solución de tilosa, que produce una disminución en la altura de onda, si se compara con la obtenida con gelatina para las mismas concentraciones, y elegimos la solución de gelatina en concentración 0,001%. A esta concentración, la gelatina no llega a influir sobre la corriente de difusión de los iones.

Parece mas conveniente utilizar la solución de acetato sódico 0,5N a pesar de que en acetato sódico 1N se presenta mayor diferencia de potenciales de semionda, pues hay que tener en cuenta también, que el ión alcalino del fondo produce una onda cuyo salto aparece al final del polarograma, de tal modo que si el potencial de semionda del cobalto se desplaza bastante, el final de su onda tiende a confundirse con el salto de sodio, dificultando la medida precisa de su altura. En solución de acetato sódico 4N y en acetato sódico 2N la onda del sodio se inicia a $-1,70$ V (E.C.S.), mientras que en solución de acetato sódico 1N y en acetato sódico 0,5N, este salto aparece a $-1,90$ V (E.C.S.).

Hemos elegido la concentración 0,5N de acetato sódico como solución fondo, pues interesa retrasar el salto del ión sodio y no demasiado el potencial de semionda del cobalto, con el fin de que aparezca un tramo horizontal comprendido entre ambos, facilitándose considerablemente la medida de la altura de onda del cobalto.

Se ha medido el potencial de semionda del ión níquel frente a un electrodo de calomelanos en

cloruro potásico saturado, en solución fondo de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, obteniéndose el valor:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = - 1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

potencial muy próximo al que habíamos obtenido para el cinc, cuyo valor era:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

Como se puede deducir, cuando los dos iones se encuentren juntos en solución fondo de acetato sódico, en el polaregrama aparecerá solamente una onda, suma de las intensidades de difusión de los dos iones, no siendo posible la determinación de cada uno de ellos.

Esta interferencia la vamos a encontrar en los análisis de suelos y de plantas, pues mineralizada la muestra por digestión con ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, seguimos el método de extracción de los elementos con solución de ditizona en tetracloruro de carbono, a pH= 9, que es el valor del pH que nos interesa ajustar para separar estos elementos de otros que, como el hierro y manganeso se encuentran en las muestras en mayor proporción, dando lugar a nuevas interferencias, y hemos podido observar que a este pH, el níquel se extrae junto con el cobre, cinc y cobalto.

Un buen procedimiento para eliminar la interferencia níquel-cinc, sería formar un complejo de níquel muy estable que llegase a impedir su reducción en el electrodo de gotas de mercurio o, al menos, que la retrasase suficientemente para que la onda de cinc no quedase perturbada.

Por este procedimiento Prajaler (89) determina cinc en presencia de níquel, utilizando como solución fondo oxalato amónico; pero por este método el níquel no se determina directamente.

El método de eliminar interferencias por precipitación química, es poco recomendable pues al producirse el precipitado, arrastra consigo iones del medio en que se forma mediante fenómenos de adsorción y de desprecipitación. Por otra parte los precipitados constituyen un obstáculo mecánico para el goteo regular del mercurio del capilar y los polarogramas que se obtienen presentan numerosos picos y saltos que dificultan la medida de las alturas de onda.

Nos parece mejor el procedimiento anterior, en el que se hace uso de la formación de iones complejos.

Para resolver el problema de la deter-

minación simultánea de níquel y cinc, lo mejor sería disponer de un agente químico capaz de formar iones complejos con el níquel y el cinc con una estabilidad tal que diesen lugar a dos ondas bien diferenciadas y suficientemente alejadas de la fase final del polarograma. Nuestros ensayos posteriores van dirigidos a conseguir la separación por este medio.

1.2.7. Ensayos con tiocianato potásico.

Lingane y Berlinger (51), encuentran que el ión complejo tiocianato níqueloso es reducido a potencial más positivo que el ión hexacuoníquel.

En tiocianato potásico 1 N, el potencial de semionda del níquel es el siguiente:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Ni}} = -0,70 \text{ V. (E.C.S.)}$$

siendo posible determinar níquel en presencia de cobalto pues en este medio el potencial de semionda del cobalto es:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Co}} = -1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

La onda del complejo tiocianato de níquel se encuentran aproximadamente 0,30 V antes que la del complejo tiocianato-cobalto.

En tiocianato potásico 0,1N, se obtiene también una onda bien definida de cinc, cuyo potencial de semionda ha sido medido y es el que se expone:

$E_{1/2}^{\text{cinc}} = 1,1,01 \text{ V. (E.C.S.)}$

por lo cual Stout y Levy (92) recomiendan este fondo para la determinación simultánea de níquel y de cinc y desarrollan un procedimiento para la determinación polarográfica de níquel en plantas.

Hemos obtenido las ondas polarográficas de níquel, cinc, cobalto y cobre en tiocianato potásico 0,025 N y gelatina 0,001%, encontrando los mismos potenciales de semionda citados por éstos autores, y en el caso de hallarse juntos en la disolución los iones cinc y cobalto, el polarograma muestra solamente una onda pues los potenciales de semionda de estos dos elementos son prácticamente iguales.

En cuanto al catión cobre, hemos obtenido de acuerdo con la bibliografía, dos ondas cuyos potenciales de semionda han sido medidos y son los siguientes:

$E_{1/2}^{\text{cobre}} = - 0,23 \text{ V (E.C.S.)}$

$E_{1/2}^{\text{cobre}} = - 0,47 \text{ V. (E.C.S.)}$

que corresponden a las dos etapas de reducción.

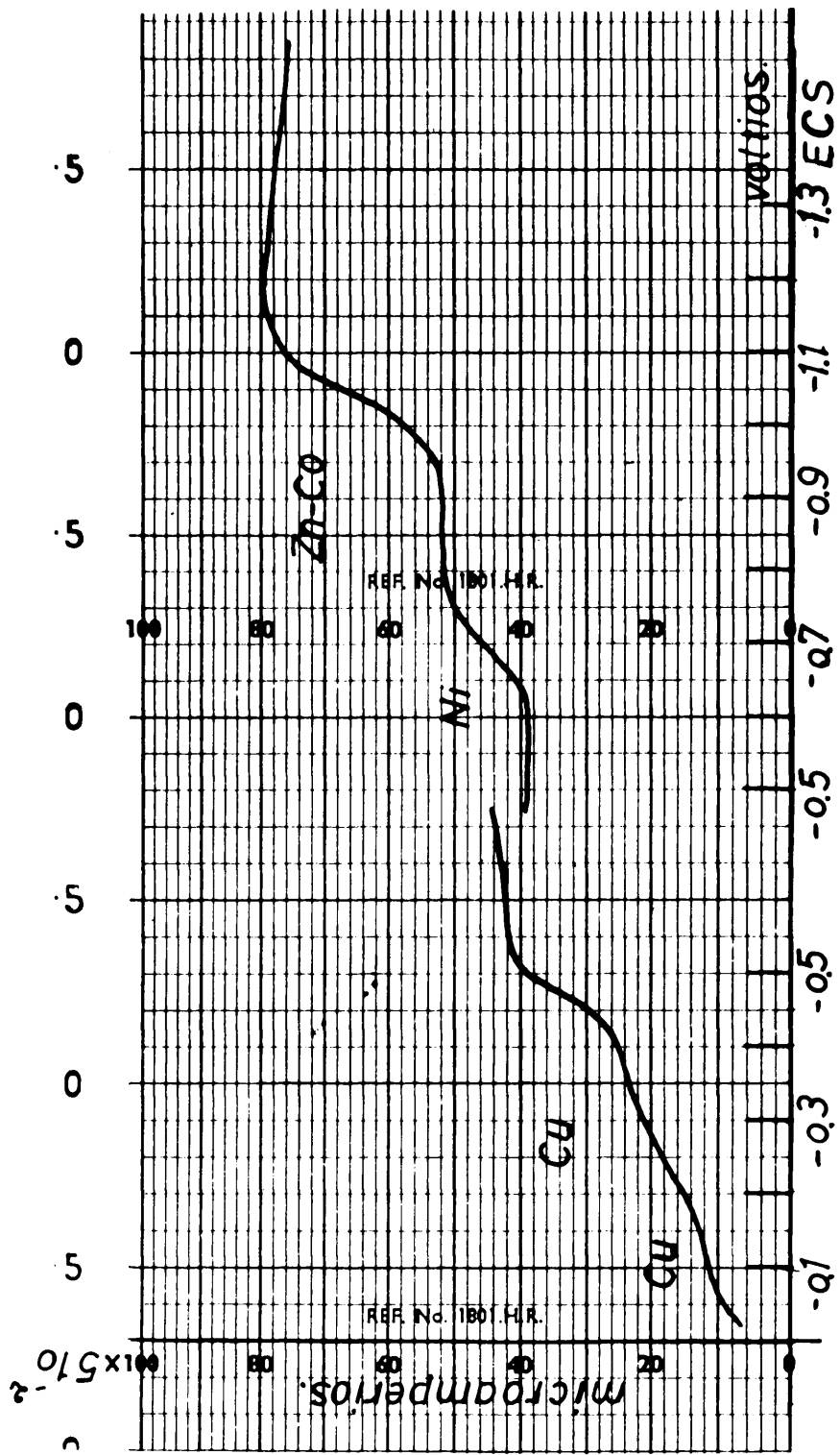


Fig. 12

Polarogramas de cobre, níquel, cinc y cobalto en solución fondo de tiocianato potásico 0,025 N y gelatina 0,001 %

1.2.8. Ensayos con acetato sódico y tiocianato potásico.

Rangborn y colaboradores (93), determinan pequeñas cantidades de cinc en minerales de hierro, utilizando como disolución fondo una solución reguladora de ácido acético-acetato para polarografía de cinc. El cobre, titanio, manganeso y cobalto no interfieren y estos autores dicen que el níquel en fondo acetato da una onda coincidente con la del cinc, pero si la cantidad de Ni no excede mucho a la de cinc el primero se puede determinar separadamente en fondo tiocianato y hacer después la correspondiente corrección en la aparente onda de cinc.

Nosotros hemos eliminado la interferencia del ión níquel al mismo tiempo que lo determinamos directa y cuantitativamente en la misma solución fondo.

Si adicionamos tiocianato potásico a la solución fondo antes citada, acetato sódico 0,5M y gelatina 0,001%, observamos que el reactivo tiocianato potásico actúa desdoblado la onda níquel-cinc en otras dos, cuyos potenciales de semionda están suficientemente separados siendo posible medir perfectamente sus alturas de onda en un mismo polarograma, y por tanto, llegar a determinar ambos elementos en el mismo en una

cola operación.

Se han hecho ensayos para fijar la concentración de tiocianato potásico para que el desdoblamiento de la onda, y por tanto, la separación de las ondas de níquel y de cinc sea completa, encontrando que la concentración más conveniente es tiocianato potásico 0,07N.

Hemos medido los potenciales de semionda de estos elementos en la solución fondo acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,001%. encontrando los siguientes valores:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = -1,09 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{níquel}} = -0,73 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{níquel}} = 0,36 \text{ V.}$$

En los experimentos que se detallan a continuación puede observarse como al aumentar la concentración de tiocianato potásico en el fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, las ondas de níquel y de cinc se separan.

A concentraciones tan bajas como tiocianato potásico 0,004N ya aparece una pequeña onda entre los potenciales -0,7 V y -0,6 V (E.C.S.), que no es posible medir exactamente.

Cuando la concentración de tiocianato potásico es 0,012N se observa un aumento en la altura de onda que corresponde al níquel y a una disminución de la onda níquel-cinc.

Si la concentración de tiocianato potásico se aumenta a 0,04N, la altura de onda de níquel se hace mayor.

Si adicionamos una gota de solución saturada de tiocianato potásico a la solución fondo, 5 ml. de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, la concentración de tiocianato potásico es 0,07N y con esta concentración de tiocianato potásico, las alturas de onda de los dos elementos níquel y cinc, permanecen iguales a las anteriores.

Cuando la concentración de tiocianato potásico es mayor que la indicada, se consigue que los saltos de las ondas para níquel y cinc sean mayores, pero en cambio la onda de cobalto queda notablemente disminuida e incluso llega a desaparecer.

Todas estas experiencias las hemos realizado con soluciones que contenían 10 microgramos/ml de cada uno de los iones níquel, cinc, cobalto y cobre.

Las soluciones de tiocianato potásico, han sido valoradas con nitrato de plata en cada uno de los casos que se ha expuesto.

Se ha estudiado la influencia del tiocianato potásico sobre la onda de cobre en el fondo acetato sódico 0,5 N y gelatina 0,001% y podemos decir que este ión en la solución fondo acetato sódico 0,5N tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,001%, presenta dos ondas cuyos potenciales de semionda son:

$E_{1/2}$ Cobre = - 0,25 V (E.C.S.)

$E_{1/2}$ Cobre = - 0,46 V (E.C.S.)

con la consiguiente pérdida de sensibilidad. De estas dos ondas, la segunda se mide mejor que la primera.

Recordaremos que en fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001% el cobre presentaba solamente una onda perfectamente definida.

También se han realizado varias experiencias con el objeto de ver la acción del tiocianato potásico sobre la onda polarográfica del cobalto en acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, y para ello hemos preparado las soluciones siguientes:

- a) 10 microgrmos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc y 10 microgramos/ml de níquel, en solución fondo de acetato sódico 1N y gelatina 0,001%.
- b) 10 microgramos/ml de cobalto, 10 microgramos/ml de cinc,

y 10 microgramos/ml de níquel, en solución fondo de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%.

Hemos medido los potenciales de semi-onda de las ondas de cobalto y de cinc + níquel, en el polarograma obtenido con la solución a), encontrando los siguientes resultados:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,47 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc+níquel} = -1,08 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc+níquel} = 0,39 \text{ V}$$

En el polarograma obtenido con la solución b), los potenciales de semi-onda son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,42 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc+níquel} = -1,07 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} - E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc+níquel} = 0,35 \text{ V}$$

Como podemos ver, estos resultados son iguales a los que anteriormente habíamos obtenido en otra experiencia analoga, en el apartado 3.2.6.

A continuación añadimos tiocianato potásico a cada una de las soluciones anteriores hasta una concentración 0,07N, obteniendo dos nuevos polarogramas que presentan tres ondas, perfectamente separadas entre sí, de cobalto cinc y níquel.

Con la solución a), medimos los potenciales de semionda que se indican a continuación:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} = - 1,48 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = - 1,10 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = 0,38 \text{ V}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{níquel}} = - 0,73 \text{ V (E.C.S.)}$$

y del segundo polarograma registrado con la solución b), los valores hallados son:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} = - 1,45 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = - 1,09 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobalto}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = 0,36 \text{ V}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{níquel}} = - 0,73 \text{ V (E.C.S.)}$$

De estos ensayos, deducimos que la presencia de tiocianato potásico en concentración 0,07N en la solución fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, no hace variar prácticamente el potencial de semionda del cobalto así como tampoco el del cinc, manteniéndose por tanto, la misma diferencia de potenciales de semionda de cobalto y de cinc que anteriormente, hemos expuesto en el apartado (3.2.6.) quedando perfectamente separadas estas dos ondas.

Hemos observado que las ondas de cinc y cobalto no se separan perfectamente si la solución fondo es acetato sódico 0,1N, tiocianato potásico 0,016N y gelatina 0,001%.

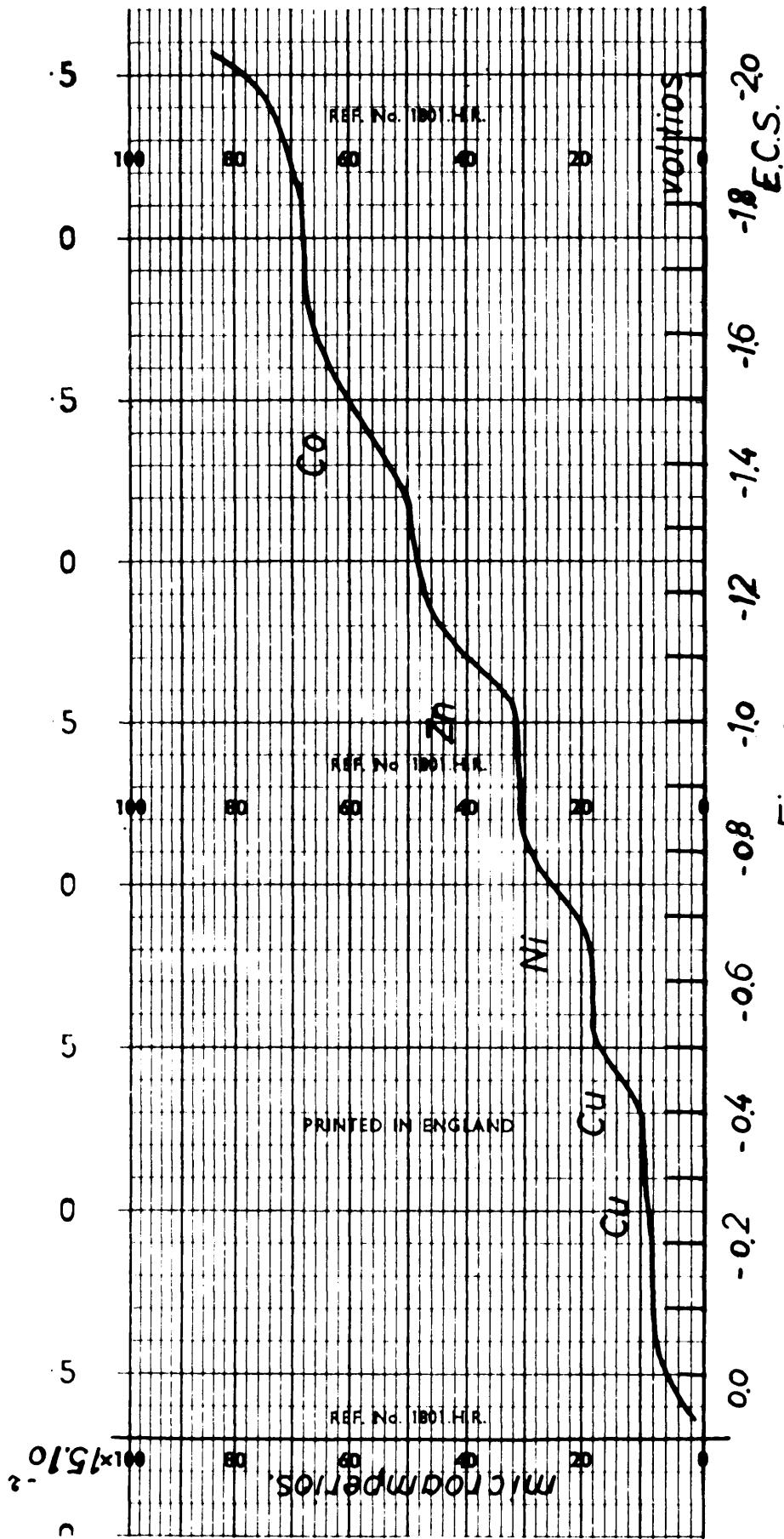


Fig. 3

Polarograma de cobre, níquel, cinc y cobalto en
 solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato
 potásico 0,07N y gelatina 0,001 %

3.2.9. Influencia del pH.

En medio ácido fuerte o débil, el ión hidrógeno se descarga dando lugar a una onda polarográfica :



El potencial de semienta del hidrógeno es el que sigue:

$$E_{\text{Hidrógeno}} = -1,58 \text{ V (E.C.S.)}$$

medido en una solución 0,001N de ácido clorhídrico en cloruro potásico 0,1N, potencial que puede variar, según la solución fondo utilizada.

Se había observado que algunos de los polarogramas no presentaban la onda de cobalto bien definida apareciendo un salto brusco a potenciales próximos a -1,58 V (E.C.S.), lo que impedía apreciar dicha onda de cobalto.

Si se adicionaba a la solución varias gotas de hidróxido amónico diluido, desaparecía el salto del ión hidrógeno y aplicando entonces, potenciales mas negativos se llegaba a producir el salto del ión alcalino del fondo, precedido por la onda del cobalto.. El salto del ión hidrógeno, que se produce cuando el pH del medio es ácido constituye una gran interferencia para el cobalto.

Estudiamos entonces, la influencia del pH sobre la mencionada onda de cobalto, haciendo variar la concentración de iones hidrógeno, mediante la adición sucesiva de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico 1N, a soluciones que contenía 10 microgramos/ml de cobalto y 10 microgramos/ml de cinc en solución fondo de acetato sódico 0,5N y gelatina, 0,0001%. Se obtuvieron una serie de polarogramas de soluciones cuyo pH se midió con electrodo de vidrio. Los resultados se exponen a continuación:

pH	E _{1/2} Volt. (E.C.S.)		Microamperios	
	Cobalto	Cinc	Cobalto	Cinc
8,1	-1,45	-1,10	0,70	0,70
7,8	-1,45	-1,10	0,70	0,70
7,5	-1,46	-1,09	0,70	0,70
7,3	-1,45	-1,09	0,70	0,70
7,15	-1,46	-1,09	0,70	0,70
6,85	-1,45	-1,09	0,60	0,65
6,82	-1,45	-1,10	0,70	0,70
6,8	-1,44	-1,09	0,65	0,70
6,7	no se mide	-1,10	no se mide	0,70

De este cuadro se deduce que el pH de la solución a polarografiar no debe ser inferior a 6,8.

3.3.- APLICACIONES ANALITICAS

3.3.1. Posibilidad de determinación simultánea de cobre, níquel, cinc, y cobalto.

Según los estudios experimentales que hemos descrito, y a la vista de los resultados obtenidos podemos deducir que en un medio 0,5N de acetato sódico, 0,07N de tiocianato potásico, con un pH comprendido entre 6,8 - 7,5 y en presencia de gelatina en concentración 0,001%, se consigue una buena separación de las ondas de níquel, cinc y del cobalto, pero el cobre en este medio da dos ondas, lo que constituye una desventaja para su determinación ya que las alturas correspondientes resultan mas pequeñas. En el mismo medio pero, sin tiocianato potásico, las ondas cobalto y cinc se superponen imposibilitando su determinación y el cobre da solamente una onda bien definida y de fácil medida.

Como consecuencia de estos resultados, proponemos la determinación de los cuatro elementos estudiados mediante dos polarogramas de la siguiente forma:

Utilizando como solución fondo acetato

sódico 0,5N y gelatina en concentración 0,001% y polarografiando entre los potenciales $-0,30$ V y $+0,15$ V (E.C.S.), obtenemos el primer polarograma que nos determina el cobre. Añadiendo a continuación, una gota de solución saturada de tiosulfato potásico, con lo cual la concentración de éste resulta 0,07N, y polarografiando ahora entre los potenciales $-0,60$ V y $-1,80$ V (E.C.S.), se consigue el segundo polarograma que nos permite determinar los elementos níquel, cinc y cobalto.

La interferencia de los elementos hierro y manganeso en las determinación de cobre, níquel, cinc y cobalto se suprime si realizamos una separación previa de éstos, mediante extracción con solución de ditizona en tetracloruro de carbono, en medio amoniacal, pH = 9, en presencia de suficiente cantidad de citrato amónico, pues en estas condiciones el hierro y manganeso permanecen en la fase acuosa mientras que el cobre, níquel, cinc y cobalto pasan al disolvente orgánico como complejos del reactivo difeniltiocarbazona, de color rojo-violeta intenso.

Seguindo este procedimiento, hemos extraído con la solución de ditizona en tetracloruro de carbono, 100 ml. de una solución que contiene 1000 microgramos/ml de hierro y 1000 microgramos/ml de manga-

neso, observando que el polarograma obtenido finalmente no acusa la presencia de hierro ni la de manganeso sino solamente el trazo continuo debido a la solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,001%.

También la presencia de citrato amónico o de tartrato potásico, evitan las interferencias de los iones aluminio, calcio y fosfatos. Si existe plomo en la solución, se consigue una separación más completa en la extracción usando tetracloruro de carbono en lugar de cloroformo, como disolvente de la ditizona(94).

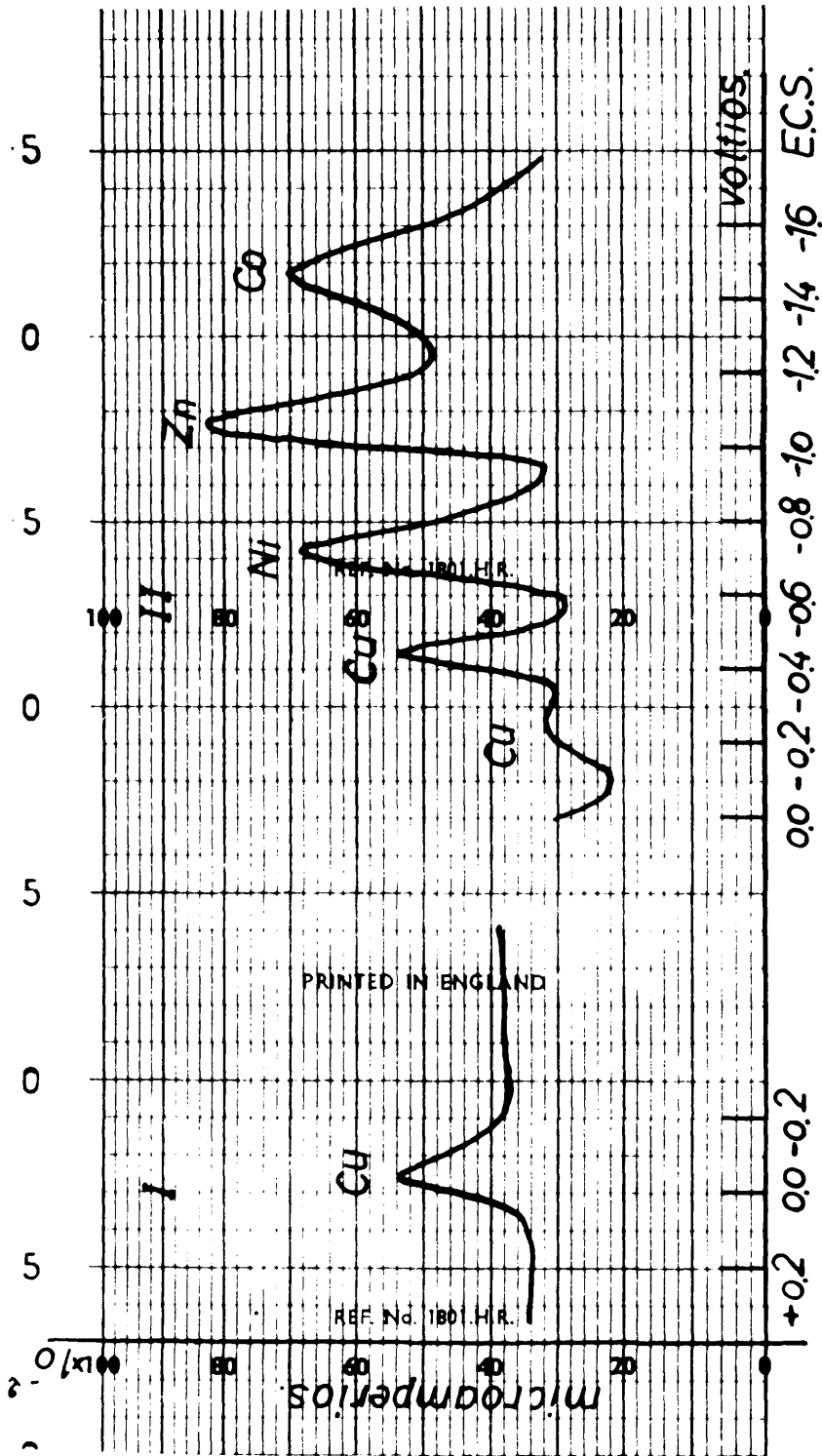


Fig. 14

Polarografía derivada.

- I. Polarograma de cobre en solución fondo de acetato sódico 0.5 N y gelatina 0.001 %.
- II. Polarograma de cobre, níquel, zinc y cobalto en solución fondo de acetato sódico 0.5 N, tiocianato potásico 0.07 N y gelatina 0.001 %.

3.3.2. Proporcionalidad entre altura de onda y concentración.

Hemos estudiado la variación de la altura de onda de cada uno de los elementos cobre, níquel, cinc y cobalto, en función de su concentración cuando todos ellos se encuentran juntos en mayor o en menor proporción, en la solución polarográfica, pues éste será el problema más complicado que se presentará, cuando tratemos de aplicar el método al análisis de suelos y otros materiales.

Con el fin de comprobar la proporcionalidad entre estas magnitudes, hemos preparado diversas soluciones:

- a) Una serie de soluciones, utilizando de fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001%, con cantidades crecientes, desde cero hasta 20 microgramos/ml., de cobre y con 10 microgramos/ml de cada uno de los restantes elementos.
- b) Una serie de soluciones en acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,001%, en las que se mantienen constantes e iguales a 10 microgramos/ml las concentraciones de cobre, cinc y cobalto, variando la concentración de níquel desde cero hasta 20 microgramos/ml.

Para obtener las series c) y d), hemos

hecho las mismas soluciones que en la serie b), pero variando la concentración de cinc, o de cobalto desde cero hasta 20 microgramos/ml.

Se han obtenido los polarogramas y medido las alturas de ondas en divisiones del papel polarográfico de todas las ondas y calculado después las correspondientes intensidades de corrientes de difusión, id. en microamperios. Se ha hecho también la corrección correspondiente a la determinación en blanco, que en todos los casos ha dado valores muy bajos. Tomando varios puntos en la curva correspondiente a cada elemento, hemos determinado los valores de la constante de proporcionalidad K , de la ecuación de Ilkovic en dichos puntos. Como puede observarse en los cuadros de la páginas siguientes este valor de K se mantiene constante dentro de ciertos límites, lo que nos indica que la curva responde a la ecuación de Ilkovic y por lo tanto, que existe proporcionalidad entre concentraciones de los elementos y las correspondientes alturas de onda o intensidad de corriente de difusión.

COBRE

Microgramos/ml Cobre	Intensidades Microamperios	Constantes $K = I_d/c$
0	0,00	
5	0,40	0,080
10	0,70	0,070
15	1,10	0,073
20	1,50	0,070

NIQUEL

Microgramos/ml Niquel	Intensidades Microamperios	Constantes $K = I_d/c$
0	0,00	
5	0,60	0,12
10	1,10	0,11
15	1,80	0,12
20	2,40	0,12

CINCO

Microgramos/ml Cinc	Intensidades Microamperios	Intensidades corregidas Microamperios	Constante $K = I_d/c$
0	0,05		
5	0,65	0,60	0,12
10	0,25	1,20	0,12
15	1,25	1,90	0,12
20	2,55	2,50	0,12

COBALTO

Microgramos/ml Cobalto	Intensidades Microamperios	Constante $K = I_d/c$
0	0,00	
5	0,60	0,12
10	1,10	0,11
15	1,60	0,11
20	2,40	0,12

3.3.3. Descripción del método que se propone.

La disolución de los elementos que investigamos, cobre, níquel, cinc y cobalto, en el fondo acetato sódico 0,5N y gelatina 0,001% en una volumen de 5 ml de trasvasa al tubo o cuba polarográfica, y al taparla, quedan introducidos en ella el electrodo de gotas de mercurio, el puente salino y el tubo del gas hidrógeno.

- a) Se hace burbujear hidrógeno a través de la disolución anterior siendo suficiente el paso de la corriente de gas durante 5 a 10 minutos, para eliminar totalmente el oxígeno disuelto en los 5 ml. de la solución, quedando además sobre ésta una capa de gas que le aísla del exterior.
- b) Cerramos el paso de hidrógeno, anotando la temperatura del termostato, se une el puente salino con el electrodo de calomelanos y elevamos el depósito de mercurio a la altura fijada.
- c) Conectamos el polarógrafo a la red (125 volt). y después de unos minutos podemos calibrar el papel polarográfico, colocando seguidamente la pluma en la posición que se desee.
- d) Se fija la sensibilidad, velocidad, compensador de corriente, el potenciómetro en -0,30 V. y a continuación se conecta el polarógrafo con la cuba electrofítica.

- e) Se pulsa el conmutador que hace girar el potenciómetro en el sentido de $-0,30 \text{ V} + 0,50 \text{ V}$, y al que pone en marcha el motor, moviendo simultáneamente el potenciómetro y el tambor del papel polarográfico.
- f) Se obtiene la onda polarográfica de cobre, interrumpiendo la operación al llegar a $+ 0,20 \text{ V}$.
- g) Desconectamos el polarógrafo del sistema electrolítico y cambiamos el puente salino por otro exactamente igual para no introducir iones tiocianatos en la polarografía del cobre.
- h) Añadimos a la solución de acetato sódico $0,5\text{N}$ y gelatina $0,001\%$, una gota de solución saturada de tiocianato potásico, quedando éste en concentración $0,07\text{N}$.
- i) Se une nuevamente el puente salino con el electrodo de calomelanos, se pasa otra vez corriente de hidrógeno por espacio de uno o dos minutos y se conecta de nuevo el polarógrafo con el sistema electrolítico.
- j) Se fijan nuevamente todos los mandos, y el potenciómetro en $-0,60\text{V}$., girando ahora en el sentido de $-0,60 \text{ V}$ a $-3,00\text{V}$., obteniéndose un nuevo polarograma que se interrumpe en $-1,80\text{V}$. y que permite determinar las ondas de níquel, cinc y cobalto, perfectamente separadas entre sí.

3.3.4. Comprobación del método.

En los cuadros siguientes se han reunido algunos de los resultados obtenidos con soluciones preparadas que contenían, además del elemento correspondiente en la concentración indicada, 10 microgramos/ml. de cada uno de los restantes.

Cobres: microgramos/ml.

Puesto	Encontrado	Diferencia
5	5,4	+ 0,4
10	10,9	+ 0,9
15	13,7	- 1,3
20	19,8	- 0,2

Níquel: microgramos/ml.

Puesto	Encontrado	Diferencia
5	4,9	- 0,1
10	9,5	- 0,5
15	15,3	+ 0,3
20	19,9	- 0,1

Cinc: microgramos/ml.

Puesto	Encontrado	Diferencia
5	5,2	+ 0,2
10	9,6	- 0,4
15	15,2	+ 0,2
20	19,6	- 0,4

Cobalto: microgramos/ml

Puesto	Encontrado	Diferencia
5	5,0	0,0
10	10,9	+ 0,9
15	15,1	+ 0,1
20	19,7	- 0,3

4. APLICACIONES DEL METODO PROPUUESTO.

4.1. DETERMINACION DE COBRE, NIQUEL CINC Y COBALTO EN SUELOS

4.1.1. Destrucción de materia orgánica y concentración

La mineralización de las muestras por vía húmeda, se consigue por digestión con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico concentrados, cuando se trata de destruir gran cantidad de materia orgánica (plantas, material biológico, compuestos orgánicos, etc.), pero en otros muchos casos, por ejemplo, suelos, minerales, rocas, etc., es suficiente la mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico.

Se prosigue el ataque hasta que desaparezca todo resto de materia orgánica, quedando finalmente

te una disolución de los elementos metálicos al estado de sulfatos, pues los ácidos nítricos y perclórico son desplazados por el ácido sulfúrico, más fijo.

En esta solución de sulfatos, debe procederse a una concentración de los elementos a determinar y al mismo tiempo a una separación de otros iones como hierro y manganeso, presentes en cantidades importantes y que crearían interferencias al polarografiar.

Entre los métodos que se han propuesto para conseguir estos objetivos, el mejor es la extracción con ditizona y tetracloruro de carbono a un pH aproximadamente = 9. Para evitar la precipitación del hierro, aluminio y manganeso principalmente, es necesaria la adición de alguna sustancia capaz de formar complejos solubles a este valor del pH. En este sentido ha dado buenos resultados el anión citrato en concentraciones relativamente altas.

La extracción con ditizona y tetracloruro de carbono ha sido ensayada repetidas veces por nosotros con resultados satisfactorios, pero la mineralización de los ditizonatos metálicos extraídos presentaba algunas dificultades prácticas al hacer la polarografía.

Estas dificultades se originan principal-

mente por la presencia de pequeñas cantidades de ácido en el residuo aparentemente seco.

La mineralización de los ditizonatos puede hacerse de distintas formas, así Wenzel y Jackson (14) oxidan los ditizonatos metálicos con los ácidos nítrico, sulfúrico, y perclórico concentrados, evaporando luego a sequedad el residuo a 300°C, en placa eléctrica, durante dos horas, y finalmente calientan con la llama de un mechero de porcelana para eliminar las últimas trazas de ácido sulfúrico.

Holmes (95) evapora el extracto diti-zónico en presencia de ácido nítrico, a baño maria, luego añade ácido perclórico y sigue calentando hasta que todo el ácido perclórico es eliminado y después disuelve en ácido clorhídrico diluido.

Sandell (96) ataca con agua regia.

Deijs y Foldmeyer (97), utilizan la mezcla sulfenítica.

Siguiendo la marcha de estos autores, hemos ensayado la destrucción de ditizonatos metálicos y del exceso de ditizona, por tratamiento con ácidos nítrico, sulfúrico, y perclórico concentrados y posterior calentamiento hasta desprendimiento de humos blancos. La eliminación de los últimos vestigios de

ácido sulfúrico no la hemos conseguido ni aún manteniendo el matras a temperatura superior a los 200°C. durante mas de media hora. Por otra parte, este calentamiento prolongado producía un residuo que no era totalmente soluble en la solución de acetato sódico.

En vista de las dificultades creadas por el ácido sulfúrico, y también por el ácido perclórico decidimos ensayar la mineralización de los diti-sonatos con ácido nítrico. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, pues siempre quedaba algo de materia orgánica oscura sin destruir.

Se hicieron ensayos empleando agua oxigenada, neutralizada previamente con hidróxido amónico como agente oxidante para la destrucción de la diti-sona, pero tampoco este método resultaba conveniente, en primer lugar por ser de acción muy lenta y requerir grandes cantidades de agua oxigenada, y además, porque la disolución posterior se realizaba con ciertas dificultades, aún empleando el ácido clorhídrico diluido como disolvente.

Se probaron otros oxidantes como agua regia y agua de bromo, sin conseguir resultados positivos.

En vista de todos estos inconvenientes, decidimos volver de nuevo al tratamiento con los ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico, pero en lugar de intentar la eliminación total del ácido sulfúrico por calentamiento, hicimos una eliminación hasta sequedad a temperatura moderada, y el ácido que quedaba junto al residuo salino lo neutralizamos con hidróxido amónico.

El procedimiento seguido, y que nos dió buenos resultados, en resumen es el siguiente:

Evaporar la solución de ditizonatos en tetracloruro de carbono a sequedad en baño maría, recogiendo el destilado. Al residuo seco, añadir unas gotas de ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico concentrados y calentar hasta destrucción total de la materia orgánica. El matraz se coloca ahora sobre la placa caliente, hasta expulsión de la mayor parte de los ácidos, quedando un residuo blanco y aparentemente seco. A continuación, lo disolvemos en unos mililitros de agua destilada y añadimos una gota de rojo de metilo, y neutralizamos con hidróxido amónico 0,1N, justamente hasta viraje del indicador. Esta solución se evapora lentamente sobre la placa, y el residuo blanco cristalino, formado por los sulfatos metálicos y el sulfato

amónico, se disuelve bien en la solución de acetato sódico 0,5N. El pH final resulta entre 6,8 y 7, muy adecuado para la polarografía.

Un inconveniente que se puede atribuir a este último procedimiento es que introduce rojo de metilo en la solución fondo, que puede perturbar según vimos en el apartado (3.2.6), pero como la concentración que ponemos es aproximadamente 0,0002% (una gota de solución alcohólica de rojo de metilo al 0,42% en los cinco mililitros de la solución polarográfica) no llega a presentarse esta influencia, siendo perfectamente visible el viraje del rojo de metilo (pH=4,2 - 6,2), de rojo a amarillo, aunque la concentración sea tan baja.

Otra dificultad que también podría presentarse es la presencia en la solución fondo de pequeñas cantidades de sales amónicas, pero hemos podido comprobar con nuevas experiencias, que no ejercen acción alguna sobre los polarogramas, observando los mismos potenciales de semionda para cobre, níquel, cinc y cobalto, y por tanto las mismas diferencias de potenciales de semionda, que los hallados en ausencia de sales amónicas.

4.1.2. "Archa del análisis.

Los reactivos necesario se han indica-

do en el apartado (3.1.2), así como su preparación y purificación. La preparación de las soluciones patrón se han descrito anteriormente en (.3.1.4.).

a) Preparación de la muestra.- Se pesa un gramo de suelo, secado al aire y pulverizado en mortero de ágata, se introduce en un matraz kjeldhal de 100 ml., y se añaden sucesivamente 2 ml. de agua, 2 ml. de ácido nítrico concentrado y 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado, se agita y después de unos minutos se coloca en hornillo eléctrico o en una llama moderada, pues la temperatura no debe ser demasiado alta.

Inmediatamente, suele comenzar el ataque de la muestra con desprendimiento de abundantes vapores blancos y espuma persistente, que a veces es muy intensa y tiende a salir por el cuello del matras, por lo que es conveniente que éste sea largo, y además agitar, enfriar y si acaso añadir varias perlas de vidrio pyrex, para facilitar la ebullición.

Se continua la calefacción hasta que cesa el desprendimiento de vapores rojizos, entonces enfriamos y añadimos otros 2 ml. de ácido nítrico concentrado. Se lleva de nuevo al hornillo hasta desprendimiento de densos humos blancos. Este tratamiento se re-

pito, si es necesario, hasta que toda la materia orgánica haya desaparecido y quede un residuo insoluble de color mas o menos blanco. Se mantiene en la placa todavía diez o quince minutos mas y se deja enfriar.

Terminada la digestión, el líquido tiene casi únicamente los mililitros de ácido sulfúrico adicionados y por ello, a continuación se añade aproximadamente 20 ml. de agua destilada y se filtra en caliente, pasando el líquido filtrado a una matraz aforado de 100 ml. Se lava varias veces el matraz kjeldahl, el filtro y el precipitado con pequeñas porciones de agua caliente que contengan unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Después de enfriar, se ensasa el matraz aforado y de esta solución se pipetea 75 ml. que se pasan a un embudo de separación de 125 ml.

- b) Extracción con ditizona.- A continuación se añaden 2,5 ml. de la solución de citrato amónico, purificado anteriormente, mas cinco gotas de fenolftaleina y se neutraliza con hidróxido amónico concentrado gota a gota, agitando ligeramente y dejando enfriar, hasta que el indicador vira al rojo, pH=8-9, 8. Cuando se ha enfriado, se agregan 5 ml. de la solución de ditizona en tetracloruro de carbono y se agita vigorosamente durante un minuto.

Se deja reposar para separar las dos capas y se recoge la ditizona en un matras de unos 100 ml. El extracto presenta color rojo violeta.

Se repite la extracción con porciones cada vez, de unos 5 ml. de la solución de ditizona hasta que todos los elementos metálicos que se extraen a éste pH son separados de la fase acuosa, lo que se aprecia cuando el extracto orgánico presenta color verde.

Para recoger las últimas porciones de ditizona se añaden 2 ml. de tetracloruro de carbono puro, se agita, recogiendo el extracto y si es preciso, se repite el lavado con el disolvente puro. Todos los extractos, así como los de lavado, se reúnen en el mismo matras.

- c) Destrucción de los ditizonatos metálicos y de la ditizona en exceso.- Se destila el tetracloruro de carbono calentando en baño de agua o a la llama suave de un mechero de porcelana, recogiendo el destilado, pues purificado y redestilado ha de servir en otras extracciones. Al residuo casi seco que queda en el matras después de la evaporación del disolvente, se añaden 3 ml. de ácido nítrico concentrado, 0,5 ml. de ácido perclórico concentrado y 0,2 ml. de ácido sulfúrico

concentrado, que se puede medir por gotas (aproximadamente 5 gotas), y se coloca en la placa de calefacción.

Cuando termina el desprendimiento de vapores nitrosos y la masa ensugrece, se agregan un mililitro mas de ácido nítrico concentrado, repitiendo este tratamiento hasta que toda la materia orgánica se destruye y queda completamente incoloro el residuo del matraz. Se deja calentando en la placa todavía unos 30 minutos mas.

d) Neutralización.- Cuando el matraz se ha enfriado, se añaden aproximadamente 2 ml. de agua destilada, más una gota de solución de rojo de metilo al 0,02% en alcohol etílico y se neutraliza cuidadosamente con gotas de hidróxido amónico 0,1N hasta que el indicador vira al amarillo (pH = 4,2-6,2).

Se lleva de nuevo a la placa de calefacción, en donde permanece hasta que se evapora todo el agua.

e) Disolución.- Se deja enfriar, y el residuo que queda se disuelve en 5 ml. de acetato sódico 0,5N, se añade una gota de solución de gelatina al 0, %, agitando y calentando ligeramente, pasando el matraz por la llana del mechero para facilitar la disolución. Se enfría de nuevo y se pasa la disolución al tubo polarográfico.

A continuación se procede a la obtención de los polarogramas, como se ha indicado anteriormente en el apartado (3.3.3.).

4.3.3. Trazado de las curvas patrón.

Se ha construido la curva patrón de cada uno de los elementos a partir de polarogramas trazados en idénticas condiciones a los del suelo. Para ello, además de seguir exactamente todas las etapas del método descrito en el apartado precedente, las soluciones correspondientes a los diferentes puntos de la curva patrón han sido obtenidos como se describe a continuación:

Se pesan 5 g. de suelo secado al aire y pulverizado en mortero de ágata, y se procede a su mineralización mediante digestión con 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 10 ml. de ácido nítrico concentrado continuándose el ataque de la misma forma que antes se ha dicho.

Después de enfriar, filtrar y lavar el precipitado de sílice blanco, los filtrados se recogen en matraz de 250 ml. diluyendo hasta su enrase.

De esta disolución del suelo se han tomado porciones de 25 ml. que corresponden a 0,5 g. de suelo, pasándolos a embudos de decantación y añadiendo los elementos cobre, níquel, cinc, y cobalto en concen-

traciones conocidas, siendo los mililitros necesarios de las soluciones patrón correspondientes.

La extracción con ditizona, evaporación del disolvente, destrucción de los ditizonatos metálicos y exceso de ditizona con los ácidos nítricos, sulfúrico y perclórico concentrados, neutralización de la acidez del residuo salino, disolución de éste en la solución fondo de acetato sódico y trazado de los polaregramas de cobre, y de níquel, cinc y cobalto se realiza tal como se ha descrito en la marcha analítica propuesta, haciéndolas correcciones debidas al suelo y al blanco.

Los resultados se encuentran en las siguientes tablas:

COBRE

Microgramos/ml.	Intensidades Microamperios	Intensidades corre- gidas. Microamperios	Constante $K = I_d/c$
Cobre			
Suelo + 0	0,10		
Suelo + 25	0,50	0,40	0,016
Suelo + 50	0,90	0,80	0,016
Suelo + 100	1,70	1,60	0,016

NIQUEL

Microgramos/5ml.	Intensidades Microamperios	Intensidades corre- gidas. Microamperios	Constante $K = I_d/c$
Niquel			
Suelo + 0	0,10		
Suelo + 25	0,44	0,34	0,014
Suelo + 50	0,80	0,70	0,014
Suelo + 100	1,50	1,40	0,014

CINCO

Microgramos/5ml. Cinc	Intensidades Microamperios	Intensidades corre- gidas. Microamperios	Constante µA/c
Suelo + 0	1,00		
Suelo + 10	1,20	0,20	0,020
Suelo + 25	1,50	0,50	0,020
Suelo + 50	2,00	1,00	0,020
Suelo + 100	3,00	2,00	0,020

COBALTO

Microgramos/5ml. Cobalto	Intensidades, Microamperios	Constante. K= 1/c
Suelo + 0	0,00	
Suelo +25	0,43	0,017
Suelo +50	0,85	0,017
Suelo +100	1,70	0,017

De estos cuadros se deducen las siguientes expresiones que permiten calcular las concentraciones de los elementos estudiados en función de las intensidades, medidas en microamperios:

$$\text{microgramos Cu/5ml.} = i \frac{1}{0,016} = 62,50 \text{ i.}$$

$$\text{microgramos Ni/5ml.} = i \frac{1}{0,014} = 71,42 \text{ i.}$$

$$\text{microgramos Zn/5ml.} = i \frac{1}{0,020} = 50,00 \text{ i.}$$

$$\text{microgramos Co/5mo.} = i \frac{1}{0,017} = 58,82 \text{ i.}$$

Estos valores son los microgramos de cada elemento contenidos en 5 ml. de la solución fondo, y como corresponden a 0,75 g. de muestra, multiplicando por $\frac{1}{0,75}$ se obtienen los microgramos de elemento por gramo de suelo, es decir, las partes por millón de dicho elemento en las muestras de suelos.

microamperios.

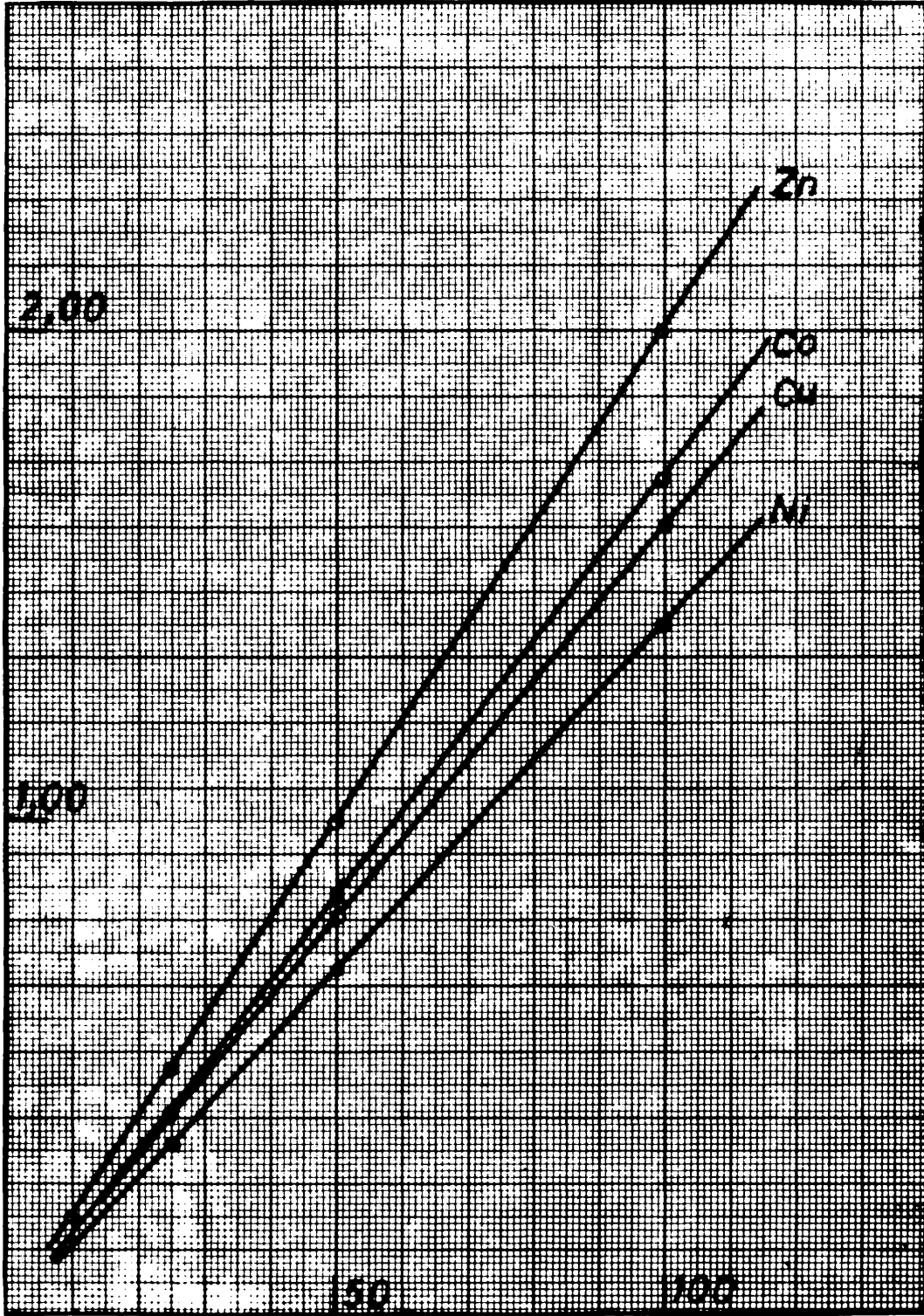


Fig.15 microgramos/5 ml.

Relación entre alturas de onda y concentraciones.

4.1.4. Precisión y sensibilidad.

La precisión del método polarográfico varía según las condiciones, y está siempre limitada por el error que se comete al medir la altura de onda. El error de lectura en nuestro caso, es de $\pm 1/4$ de divisiones del papel polarográfico, por lo que el tanto por ciento de error de lectura será:

$$\% = \frac{100 \times 0,25}{L} = \frac{25}{L}$$

L= lectura.

Por consiguiente, cuando la altura de onda sea superior a 25 divisiones el error de lectura será menor del 1%. Con alturas de onda de cinco divisiones, se comete un error de lectura del 5%, que es el que se da como tolerable en la bibliografía para este tipo de análisis.

Conviene por tanto, utilizar el galvanómetro a sensibilidades que permitan obtener alturas de onda superiores a 25 divisiones, con el fin de disminuir cuanto se pueda el error de lectura, ya que los errores de pesada, disolución y demás que se cometen a través de la marcha analítica son inferiores al error de lectura.

Para comprobar la reproducibilidad de los

resultados, se ha repetido seis veces el análisis de una misma muestra, tomando seis porciones de la solución correspondiente y analizándolas separadamente. La muestra inicial contenía 5 gramos de suelo que después de digerir con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, filtrar y lavar como ya se ha indicado, se enrasó a 250 ml. con agua destilada y de esta disolución se hicieron seis tomas de 25 ml. cada una, que corresponde a 0,5g. de suelo. A cada parte, añadimos 10 microgramos/ml de cada uno de los elementos cobre, níquel, cinc y cobalto. Aplicamos la marcha analítica expuesta en el apartado 4.1.2. y obtuvimos los seis polarogramas correspondientes. Después de hacer la corrección del suelo y del blanco, encontramos en todos los mismos resultados, es decir, los 10 microgramos/ml adicionados de cobre, níquel, cinc y cobalto.

Teniendo en cuenta el error de lectura de la altura de onda polarográfica, la sensibilidad máxima que podemos alcanzar con un error admisible del 5% viene determinada por una altura de onda de cinco divisiones.

Con una sensibilidad del galvanómetro de 0,05 microamperios/división, encontramos los siguientes resultados:

3 microgramos/ml de cobre dan una altura de onda de cinco divisiones.

3,5 microgramos/ml. de níquel dan una altura de onda de cinco divisiones.

2,5 microgramos/ml de cinc dan una altura de onda de cinco divisiones.

3 microgramos/ml de cobalto dan una altura de onda de cinco divisiones.

Luego se obtienen las siguientes sensibilidades:

Cobre-----	3 microgramos/ml.
Níquel-----	3,5 microgramos/ml.
Cinc.-----	2,5 microgramos/ml.
Cobalto.-----	3,0 microgramos/ml.

Es evidente que se puede aumentar la sensibilidad del método, haciendo mayor la sensibilidad del galvanómetro, pero esto es hasta cierto límite, pues cuando se aplican grandes sensibilidades del galvanómetro, aumenta considerablemente la corriente de difusión de la solución fondo, siendo difícil conseguir trazos horizontales en las ondas polarográficas aún aumentando la contracorriente, lo cual hace que el error de medida sea superior al 5%, aunque se obtengan alturas de onda mayores.

4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELOS Y PRESENTACION DE RESULTADOS.

La determinación de los oligoelementos considerados en suelos, constituye uno de los problemas que ofrecen mayores dificultades, siendo ésta la causa de que hayamos aplicado nuestro método analítico a suelos.

En las páginas que siguen se da una idea de la localización y descripción de las muestras de suelos sobre las que hemos trabajado, las cuales corresponden a suelos de la isla de Fernando Poo, siendo agrupadas formando perfiles edafológicos. Los resultados del análisis de cobre, níquel, cinc, y manganeso, se expresan en partes por millón (p.p.m.), y los de hierro, en tantos por ciento, sobre muestras desecadas al aire.

La determinación de cobre, de níquel y de cinc se ha realizado por vía polarográfica, aplicando el método propuesto.

El hierro ha sido determinado por el método colorimétrico, haciendo uso de la formación del complejo sulfocianuro férrico de color rojo. Siguiendo el método descrito en (38).

El manganeso se ha determinado por método colorimétrico, como permanganato potásico, según se describe en (99).

Los resultados generales del análisis se dan en tantos por ciento sobre muestras desecadas al aire.

El análisis mecánico se ha realizado por el método de la pipeta, tomando fracciones que corresponden a la clasificación internacional.

Para la determinación de la materia orgánica, se ha seguido el método propuesto por Schollenberger con algunas modificaciones (100).

La capacidad de cambio de cationes ha sido determinada siguiendo la técnica de Mehlich (101).

El pH se ha medido sobre suelo saturado con agua, utilizando electrodo de vidrio.

Perfil 1.-

Situación.- En la bahía de Venus. **Orientación.-** 2º Oeste. **Higrometría.-** 80%. **Temperatura.-** Máxima 35°C., y mínima 26°C. **Vegetación.-** Cocoteros. **Descripción del suelo.-** Suelo húmedo, uniestratificado, de tipo arenoso (arena basáltica negra), con restos de cocoteros (2-10 cm.) y multitud de raicillas y estolones.

Análisis mecánico

<u>Horizonte</u>	<u>Profundidad cm.</u>	<u>Ar.Gruesa.</u>	<u>Ar.Fin.</u>	<u>Lim.</u>	<u>Arg.</u>
1 A ₁	0,25	63,0	33,0	1,3	2,5

Otras determinaciones.

<u>Horizonte</u>	<u>P.</u>	<u>Desecación</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>C.C.</u>	<u>pH</u>
1 A ₁		1,5	1,1	13,5	6,8

Análisis de oligoelementos

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel</u>	<u>Cinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro</u>
1 A ₁	8,3	285,7	120,0	689,6	6,6

Perfil 2.-

Situación.- Al sur de Batoicopo. **Altitud.-** Ladera a 200 metros sobre el nivel del mar. **Orientación.-** 10° Sur-Oeste
Higrometría.- 96%. **Temperatura.-** 23-26°C. **Vegetación.-** Es una transición de la formación de gramíneas altas de hojas duras al "bicoro": Hevea, palmera, vera, cañas, helechos, enredaderas. **Descripción del suelo.** Suelo uniforme, profundo y permeable, por el humus, pero debajo es arcilloso. **Superficie del suelo.-** Denudación: 5%. Grava: 8%. **Vegetación: 60%. Restos vegetales: 27%.**

Análisis mecánico.

<u>Horizonte.</u>	<u>Profundidad cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina.</u>	<u>Lm.</u>	<u>Arg.</u>
2 A ₁	2-12	3,6	6,8	20,3	57,5
2 B	12-112	5,4	11,9	21,0	61,9

Otras determinaciones.

<u>Horizonte.</u>	<u>R. Desecación</u>	<u>Mat. Orgánica.</u>	<u>C. C.</u>	<u>pH.</u>
2 A ₁	7,8	15,9	41,8	4,6
2 B	7,0	2,0	45,9	5,1

Análisis de oligoelementos

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre</u>	<u>Níquel</u>	<u>Zinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro.</u>
2 A ₁	58,3	114,3	160,0	753,3	13,7
2 B	58,3	285,7	173,3	389,4	15,3

Perfil 3.-

Situación.-Cerca del lago de Moka. **Altitud.**-1900 metros sobre el nivel del mar. **Orientación.**-5° Sur-Este. **Higrometria.**-89%. **Temperatura.**-15°C. **Vegetación.**-Pastos de moca, helechos. **Descripción del suelo.**-Suelo muy profundo. A 1,50 m. comienza a aparecer restos de roca, encontrándose en el centro un horizonte de acumulación de color rojo. El horizonte A₁ es de estructura grumosa y textura linaea El horizonte B es de textura limo-arcillosa y estructura compacta, terrosa. El horizonte B_c está formado de gravilla y concreciones. El horizonte C es de estructura compacta y brillante al corte. Estos suelos están formados sobre materiales de origen volcánico explosivo: lapilli y cenizas volcánicas. **Superficie del suelo.**-Relieve uniforme **Denudación:** 1%. **Piedras y rocas:** 0%. **Vegetación:** 100%.

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina.</u>	<u>Lia.</u>	<u>Arg.</u>
3 A ₁	0, -14	No se dispersó			
3 B	14 - 69	28,7	38,2	22,6	7,0
3 B _c	69 - 129	33,8	39,1	24,9	2,7
3 C	129 - 159	43,3	15,0	17,2	23,8

Otras determinaciones

<u>Horizonte.</u>	<u>P. Desecación.</u>	<u>Mater. orgánica.</u>	<u>C. C.</u>	<u>pH.</u>
3 A ₁		28,3	4,0	4,7
3 B	16,6	8,9	31,0	5,7
3 B ₀	19,6	0,5	35,1	6,1
3 C	10,0	2,8	37,8	5,3

Análisis de oligoelementos

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel.</u>	<u>Cinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro</u>
3 A ₁	25,0	9,5	186,7	1233,1	8,4
3 B	8,3	19,0	93,3	6165,5	13,8
3 B ₀	8,3	19,0	53,3	3082,7	13,6
3 C	58,3	57,1	266,7	5386,7	14,9

Perfil 4.-

Situación.-Entre el río Tiburones y la bahía de San Carlos.-

Altitud.-10 metros sobre el nivel del mar. Vegetación.-

Biroco, (lianas, arbustos, trepadoras). Descripción

del suelo.-Está formado por terrenos de arrastre, con

encharcamientos. En el horizonte A₁ se encuentran gran

cantidad de a cillas entr cruzadas. El horizonte B es

de estructura compacta y el horizonte G es arenoso y fria-

ble. Superficie del suelo.-Denudación: 0%. Grava y piedras:

0%. Vegetación: 10%. Restos vegetales: 90%.

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar.Gruesa</u>	<u>Ar.Fina.</u>	<u>Limo</u>	<u>Arc.</u>
4 A ₁	8 - 28	28,3	11,0	19,2	25,4
4 B	28 - 58	38,7	13,4	18,7	29,8
4 G	58	51,1	13,1	12,9	22,6

Otras determinaciones

<u>Horizonte.</u>	<u>P.Desecación.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>U.C.</u>	<u>pH.</u>
4 A ₁	8,1	25,4	51,3	5,0
4 B	8,5	1,2	44,5	6,2
4 G	5,0	3,4	40,5	6,1

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Niquel.</u>	<u>Zinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro</u>
4 A ₁	25,0	76,2	106,7	557,8	9,5
4 B	16,7	190,4	120,0	1216,8	16,3
4 G	16,7	190,4	160,0	616,5	12,3

Perfil 5.-

Situación. Carretera de Moka (cantera). Altitud.-1310. mts. sobre el nivel del mar. Orientación.-50° E-Ne. Vegetación. Tipo o de la "pluvisilva montana" ("bosque subtropical).

Descripción del suelo.-Aparece totalmente cubierto de hojas caídas y de restos de plantas que le defienden de la erosión. El suelo está bien drenado por escurrimiento. La roca madre es porosa, rojiza y muy fragmentada. Superficie del suelo.-Desmenución: 2%. Gravas y piedras: 1%. Vegetación: 1%. Restos vegetales: 78%.

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina.</u>	<u>Lím. Arc.</u>
5 A ₁	10 - 35	No se dispersó		
5 A ₂	35-155	30,3	48,4	12,9 3,4

Otras determinaciones.

<u>Horizonte.</u>	<u>P. Desecación.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>C. C.</u>	<u>pH.</u>
5 A ₁		30,6	27,0	4,6
5 A ₂	16,7	7,5	27,0	5,8

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Niquel</u>	<u>Cinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro.</u>
5 A ₁	25,0	9,5	133,3	713,9	7,0
5 A ₂	25,0	38,1	186,7	6554,9	11,4

Perfil. 6.-

Situación.-Concepción. Altitud.- 100 metros sobre el nivel del mar. Orientación.-2° S.Higrómetros.-95%. Vegetación.-Bosque virgen que va cediendo al cultivo de cacao y bananas. Descripción del suelo.-Se ha formado sobre materiales de origen volcánico explosivo: lapilli y cenizas volcánicas. Es pedregoso en sus superficie, así como los horizontes A₁ y A₂, siendo éste de estructura granular suelta. La erosión del suelo es nula. Superficie del suelo.-Denudación: 0%. Grava y rocas: 5%. Vegetación: 20%. Restos vegetales: 75%.

Análisis mecánico.

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof.cm.</u>	<u>Ar.Gruesa.</u>	<u>Ar.Fina.</u>	<u>Limo</u>	<u>Arg.</u>
6 A ₂	50-200	38,4	14,8	38,5	8,1

Otras determinaciones

<u>Horizonte.</u>	<u>P.Desecación.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>C.C.</u>	<u>pH.</u>
6 A ₂	5,4	3,7	37,8	5,7

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel</u>	<u>Van.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro</u>
6 A ₂	41,7	19,0	133,3	1078,9	8,0

Perfil 7.-

Situación.-Cerca de Concepción. Altitud.-360 metros sobre el nivel del mar. Orientación.-5° E. Higrometría.-100%. Vegetación.-Bosque virgen tropical-ecuatorial. Descripción del suelo.-No existe erosión.-El suelo está formado sobre materiales de origen volcánico: lapilli y cenizas volcánicas. En el horizonte A, de estructura gruesa, se encuentra multitud de raicillas y es notable la acción de los animales inferiores. El horizonte A₂ es de estructura compacta-terrosa y el horizonte B, es granular y muy pedregoso. El sustrato está formado por una roca compacta gris, verdoso, opaca y por otra volcánica, algo porosa, mas o menos enrojecida por el arrastre de óxido férrico de los horizontes superiores. Se pulveriza en gravilla formando el horizonte B de gran espesor. En general el suelo es bastante pedregoso en todo el perfil. Superficie del suelo.-Regular. Desnudación: 0%. Rocas: 1% Vegetación: 9%. Restos vegetales: 90%.

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina.</u>	<u>Limo</u>	<u>Arg.</u>
7 A ₁	40 - 50	3,4	18,6	38,5	25,8
7 A ₂	50 - 200	10,2	50,1	24,5	10,9
7 B	200 - 400	69,8	24,2	4,1	1,9

Otras determinaciones.

<u>Horizonte.</u>	<u>P. Desecación.</u>	<u>"Materia orgánica.</u>	<u>C. C. Ph.</u>
7 A ₁	12,0	17,6	33,7 5,7
7 A ₂	13,4	4,4	52,6 6,0
7 B	1,7	0,0	22,6 6,1

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel</u>	<u>Zinc.</u>	<u>Manganeso.</u>	<u>Hierro</u>
7 A ₁	25,0	38,1	200,0	1825,3	8,2
7 A ₂	8,3	38,1	186,7	2141,7	10,9
7 B	8,3	9,5	93,3	1168,2	6,9

Perfil 8.-

Situación.- Por encima del patio de Mayo. **Altitud.-** 200 metros sobre el nivel del mar. **Orientación.-** 10° N-O. **Vegetación.-** Bosque virgen tropical. **Descripción del suelo.-** No se aprecia erosión, presentando todo el perfil gran cantidad de fragmento de roca, por lo que no se ha podido profundizar más de un metro. Los horizontes superficiales presentan enorme cantidad de raicillas, hasta 30-40 cm. no pudiéndose apreciar una diferencia muy neta entre los distintos horizontes. El horizonte A₁ es de estructura gruesa y el A₂ es granulosa-compacta, de textura arcillosa. **Superficie del suelo.-** Existen grandes trozos de roca. **Denudación: 15%. Gravas y rocas: 20%. Vegetación: 5%. Restos vegetales: 60%.**

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina</u>	<u>Limo.</u>	<u>Are.</u>
8 A ₁	0-20	0,7	11,5	23,9	55,8
8 A ₂	20-100	1,4	52,4	23,9	21,7

Otras determinaciones.

<u>Horizonte.</u>	<u>P. Deseccac ón.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>C. C.</u>	<u>pH.</u>
3 A ₁	9,7	13,3	45,9	6,1
8 A ₂	9,6	2,6	49,9	5,6

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel.</u>	<u>Cinc.</u>	<u>Manganeso.</u>	<u>Hierro</u>
8 A ₁	25,0	19,0	280,0	5273,1	11,4
8 A ₂	8,3	19,0	253,3	4478,1	11,4

Perfil.9.-

Situación.—Al borde de la Caldera de San Carlos. **Altitud.** 2360 metros sobre el nivel del mar. **Vegetación.**—Pastos de altura; gramíneas, helechos pequeños, desapareciendo la vegetación arbórea. **Descripción del suelo.** Es muy parecido al de Moka. El horizonte A_0 está formado por un césped compacto de 10-15 cm. El horizonte A_1 es de estructura granular y textura arcillosa. El horizonte A_2 es compacto y muy arcilloso; encontrándose en él pequeñas concreciones.

Análisis mecánico.

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa.</u>	<u>Ar. Fina.</u>	<u>Liao.</u>	<u>Arg.</u>
9 A_1	15-35	2,1	8,8	36,0	28,8
9 A_2	35-185	48,6	12,6	17,3	18,7

Otras determinaciones

<u>Horizonte.</u>	<u>P. desecación.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>% C.</u>	<u>pH</u>
9 A_1	11,8	31,9	67,5	4,0
9 A_2	10,7	5,3	39,1	5,4

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Níquel</u>	<u>Cálc.</u>	<u>Manganeso.</u>	<u>Hierro</u>
9 A_1	2,3	47,6	80,0	324,5	8,9
9 A_2	6,3	114,3	146,7	8761,5	12,5

Perfil 10.-

Situación.-Por encima de "uiche.-**Altitud.**-900 metros sobre el nivel del mar. **Orientación.**-20°. S-E **Vegetación.**-Bosque de helechos arborescentes con algunas enredaderas. **Descripción del suelo.**-La erosión del suelo, en general es nula. El horizonte A₁ es suelto, granular, con numerosas raicillas que se confunden con la masa de hojas en descomposición. El horizonte A₂ es uniforme, del mismo color y estructura; es compacto y arcilloso. Aparecen algunos fragmentos de roca y a los 1,42 m. de profundidad se encuentra la roca madre, de color gris mate y muy compacta. **Superficie del suelo.**-Denudación: 0%. **Vegetación:** 15% **Grava y rocas** 2%, **Restos vegetales** 83%.

Análisis mecánico

<u>Horizonte.</u>	<u>Prof. cm.</u>	<u>Ar. Gruesa</u>	<u>Ar. Fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Ar.</u>
10 A ₁	20-22	No se pudo hacer por exceso de materia orgánica			
10 A ₂	22-142	26,4	24,3	13,5	33,9

Otras determinaciones

<u>Horizonte</u>	<u>P. Desecación.</u>	<u>Materia orgánica</u>	<u>% C.</u>	<u>pH.</u>
10 A ₁		52,0		4,1
10 A ₂	7,7	3,4	44,5	4,8

Análisis de oligoelementos.

<u>Horizonte.</u>	<u>Cobre.</u>	<u>Niquel.</u>	<u>Zinc.</u>	<u>Manganeso</u>	<u>Hierro</u>
10 A ₁	75,0	57,1	40,0	389,4	3,5
10 A ₂	41,7	266,6	120,0	2531,1	16,6

Los resultados de cobre en los perfiles de suelos descritos, se hallan comprendido entre 8,3 y 75,0 ppm. con un valor medio en 26,7 ppm. Los valores de níquel en dichos perfiles oscilan entre 9,5 y 285,7 ppm. con una media de 87,4 ppm. y los de cinc se encuentran comprendido entre 40,0 y 280,0 ppm., siendo su valor medio 149,7 ppm.

Los datos que da la bibliografía (102) del contenido de estos oligoelementos en diversos tipos de suelos oscilan para el cobre entre 2 y 100 ppm.; para el níquel entre 5 y 500 ppm.; y para el cinc entre 10 y 300 ppm.

Como complemento a la determinación de cobre, níquel y cinc, hemos hecho determinaciones colorimétricas de hierro y manganeso, así como de otras características del suelo. La determinación de hierro y manganeso se ha realizado en una parte alícuota de la disolución de la muestra inicial encontrando para el manganeso cifras con rendidas entre 324,5 y 8761,5 ppm. con una media de 2326,4 ppm. para el hierro los valores de concentraciones se hallan entre 3,5 y 16,6%. con una media de 10,9%

El contenido en manganeso en diversos tipos de suelos, oscilan entre 200 y 3000 , ppm.(102).

Los suelos de Fernando Poo son limos rojos, ricos en materia orgánica y en oligoelementos, teniendo en cuenta los resultados de nuestros análisis y los que da la bibliografía del contenido de estos oligoelementos en otros suelos de España y del extranjero.

4.3. DETERMINACION DE COBRE, NIQUEL Y CINCO EN ALEACIONES

Se ha aplicado el método polarográfico a la determinación de cobre, níquel y cinc en aleaciones no ferrosas como son broncees y latones, con el fin de aplicar nuestro método a problemas en los que las concentraciones de estos elementos es diferente a las de los suelos antes estudiados.

Los broncees, además de estaño y cobre contienen casi siempre cantidades variables de plomo, aluminio, hierro, manganeso, cinc y níquel, y frecuentemente fósforo. Los latones, además de cobre y cinc, suelen llevar pequeñas cantidades de hierro, estaño y plomo, y a veces, ínfimas cantidades de otros elementos.

La concentración de cobre en estos materiales, oscila entre el 50 - 90%, y su determinación polarográfica es fácil de realizar, si se parte de una pequeña cantidad de muestra, llegándose a conseguir que la concentración de este elemento en la disolución polarográfica, quede entre los límites de concentraciones, dentro de los cuales es aplicable la ecuación de Ilkovic.

Concentraciones de cobre superiores a 200 microgramos/ml no se pueden determinar por el método polarográfico descrito.

Al ser mayor la concentración de cobre en estos materiales que en los suelos, hemos aumentado la concentración del supresor de máximos en la solución fondo, siendo ahora gelatina 0,01 %.

Es posible también la determinación cuantitativa de cinc en broncees y latones con el método propuesto.

En cuanto a la determinación de níquel, es preciso introducir una modificación en el método, con el fin de evitar la interferencia que sobre la onda de níquel produce la presencia de cobre en tan elevada concentración frente a la de aquel, que suele ser en estas aleaciones del orden del 0,4%.

Pequeñas cantidades de cobre, hemos visto que no interfieren en la determinación polarográfica de níquel, en la solución fondo propuesta. En los casos en que se presenta dicha interferencia, sería conveniente suprimir la onda de cobre o al menos, disminuir la concentración de sus iones, lo que es posible si se añade a la solución polarográfica un reactivo que forme un complejo estable con el cobre.

En la bibliografía (51), habíamos visto que en solución fondo de cianuro potásico 1 N, el ión cobre no produce onda polarográfica, mientras que la onda de níquel se encuentra desplazada hacia potenciales más negativos, siendo su potencial de semi-onda en este medio:

Níquel

$$E_{1/2} = -1,40 \text{ V (E.C.S.)}.$$

Estos hechos nos facilita la resolución del nuevo problema.

Hemos llegado a la conclusión de que con dos gotas de solución saturada de cianuro potásico añadidas a los cinco mililitros de la solución fondo de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,01%, es suficiente para eliminar la interferencia de la onda de cobre.

Valorando con nitrato de plata, la concentración de cianuro potásico en esta solución, hemos encontrado que es 0,08N.

Hemos obtenido el polarograma de la solución fondo acetato sódico 0,5N, cianuro potásico 0,08N y gelatina 0,01% y observamos que aparece un trazo recto entre los potenciales - 0,6 V y - 1,9 V (E.C.S.). Si a esta solución añadimos aproximadamente

10 microgramos/ml de níquel, aparece una onda cuyo potencial de semionda ha sido medido, siendo su valor:

El níquel = - 1,52 V. (E.C.S.).

El ión cinc no da onda polarográfica en este medio (51). Los mismos resultados se tienen si la solución contiene además tiocinato potásico 0,07 N.

Cuando se trata con ácido nítrico una aleación que contiene estaño, se forma un precipitado de óxido estánnico hidratado e ácido metástánnico, y si el ácido nítrico es el único ácido presente, la separación del estaño es cuantitativa si se calienta y se deja transcurrir un tiempo suficiente antes de filtrar. Se debe evitar la evaporación de la disolución a casi sequedad, porque entonces aumenta la impurificación del precipitado, pues el óxido estánnico hidratado es un precipitado coloidal y presenta un gran poder de adsorción para ciertos iones como hierro, cobre y plomo siendo necesario lavar este precipitado con ácido nítrico diluido.

Por este procedimiento se elimina la presencia de estaño en la disolución, quedando en el filtrado y aguas de lavado los otros elementos.

El plomo se puede separar del filtrado anterior por precipitación como sulfato de plomo, tratando con ácido sulfúrico diluido; calentando hasta desprendimiento de humos densos de SO_2 y filtrando nuevamente. En estas condiciones, la precipitación del plomo también es cuantitativa, pero en realidad, de este segundo proceso se puede prescindir y evitar muchos errores por coprecipitación y filtración ya que la presencia de plomo en la solución polarográfica obtenida finalmente no interfiere como hemos podido comprobar.

En efecto, en solución de acetato sódico 0,5N y gelatina 0,01%, se ha medido el potencial de semionda del plomo, encontrando el valor:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ plomo} = - 0,50 \text{ V (E.C.S.)}$$

El potencial de semionda del cobre en esta solución es:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ Cobre} = - 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

luego se puede determinar cobre en presencia de plomo, pues además la concentración de plomo en la solución es inferior a la de cobre.

En solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07 N y gelatina 0,01%, el potencial de semionda del plomo es el siguiente:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Pb}} = - 0,49 \text{ V (E.C.S.)}$$

prácticamente el mismo, y en ella, recordaremos que el cobre presentaba dos ondas, cuyos potenciales de semionda eran.

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Cu}} = - 0,25 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Cu}} = - 0,46 \text{ V (E.C.S.)}$$

El segundo potencial de semionda del cobre y el del plomo están muy próximos y sus ondas correspondientes se unen, pero esta interferencia no nos afecta, puesto que el cobre se determina en la primera solución fondo.

En cuanto a la determinación de níquel tampoco produce perturbación la presencia de plomo, pues sus potenciales de semionda en esta segunda solución fondo quedan suficientemente separados, como se puede ver:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Ni}} = - 0,73 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Pb}} = - 0,49 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{Ni}} - E_{\frac{1}{2}}^{\text{Pb}} = 0,24 \text{ V}$$

Se ha observado también, que si añadimos a esta segunda solución fondo, cianuro potásico en concentración 0,08 N, no se aprecia variación en el po-

tencial de semionda del plomo, quedando separado aún más de la onda de Ni en este medio.

Las impurezas de aluminio, hierro y manganeso, no producen interferencia, aún sin llevar a cabo previamente, su separación por extracción con diti-zona en tetracloruro de carbono, dada sus pequeñísimas concentraciones.

4.3.1. Marcha del análisis.

Comprende una serie de operaciones que detallamos a continuación:

- a) Preparación de la muestra. -- Las virutas de muestra, se lavan con éter, benceno, o con un disolvente orgánico análogo para eliminar la grasa y luego se secan exponiéndolas al aire sobre un vidrio de reloj, durante un corto tiempo.

Se pesa 0,1 g. de la aleación, y se trata con 4 ml. de ácido nítrico concentrado y 2 ml. de agua destilada, en una matraz de unos 100 ml. para disolver el cobre, cinc y demás metales excepto el estaño, que precipita.

Se calienta suavemente en la placa eléctrica, se enfría y se diluye con agua, aproximadamente 5 ml. de agua destilada, y se filtra en caliente. Si el filtrado no es claro se vuelve a filtrar. Después se lava varias veces con ácido nítrico diluido (1:20); y ca-

liente, el precipitado de ácido metastánnico que contiene pequeñas cantidades de óxido de cobre, y puede contener también ácido fosfórico.

El filtrado y líquidos de lavados, se recogen en un matras aforado y se enrasan a 100 ml.

- b) **Disolución.**— Para llevar a cabo la determinación de cobre y de cinc, se pipetea un mililitro de esta solución a), y se evapora a sequedad cuidadosamente en la placa. El residuo que queda se disuelve en 5 ml. de acetato sódico 0,5N, se añade una gota de solución de gelatina al 1%, agitando y calentando ligeramente con la llama del mechero para facilitar la disolución. Se enfría de nuevo y se pasa la disolución al tubo polarográfico.

A continuación se procede a la obtención de los polarogramas correspondientes siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.3.3., realizando primero el polarograma de cobre, y seguidamente el de cinc, después de añadir tiocianato potásico 0,07N.

Para la determinación de níquel, se toman 5 ml. de la disolución obtenida en a), ya que la concentración de níquel ordinariamente es baja en estas aleaciones. Se evaporan a sequedad en la placa y se disuelve el residuo salino en 5 ml. de acetato sódico 0,5N se añaden dos gotas de cianuro potásico saturado y una

gota de solución de gelatina al 1%, agitando y calentando ligeramente. Se enfría nuevamente la disolución y se pasa al tubo polarográfico, procediendo a la obtención del polarograma siguiendo los mismos pasos que se han detallado en el apartado 3.3.3..

4.3.2. Trazado de las curvas patrón.

Se han construido las curvas patrón de los diferentes elementos cobre, níquel y cinc, a partir de polarogramas obtenidos en las mismas condiciones que los de las muestras.

Para ello se han tomado porciones de 1 ml. de la disolución de una muestra de bronce, preparada según se ha indicado en a), añadiéndoles los elementos cobre y cinc en concentraciones conocidas, midiendo los mililitros necesarios de las soluciones patrón correspondientes.

De la misma forma, a volúmenes de 5 ml. de la misma solución inicial se ha añadido cantidades conocidas de níquel.

En los tres casos se ha seguido el método descrito anteriormente. De las intensidades leídas en cada caso se han restado los valores correspondientes a la muestra y a una determinación en blanco.

Se ha trazado también la curva patrón de níquel en solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,01%, ya que cuando se trate de aleaciones que no contengan cobre en tan altas proporciones, se podría utilizar este fondo, como se ha hecho en las muestras de suelos,

Los resultados se encuentran resumidos en los cuadros; que presentamos a continuación, y de ellos se deducen las siguientes expresiones que permiten calcular las concentraciones de los elementos estudiados en función de las intensidades medidas en microamperios:

$$\text{microgramos Cu/5ml.} = i \frac{1}{0,022} = 44,44. i$$

$$\text{microgramos Zn/5ml} = i \frac{1}{0,024} = 41,66 i$$

$$\text{microgramos Ni/5ml.} = i \frac{1}{0,010} = 100,00 i$$

$$\text{microgramos de Ni/ml.} = i \frac{1}{0,050} = 20,00. i$$

COBRE

Solución fondo: Acetato sódico 0,5N, gelatina 0,01%

Microgramos/5ml.	Intensidades.	Intensidades corre-	Constante.
Cobre	Microamperios	gidas. Microamperios	K= Id/c
Bronce + 0	8,50		
Bronce + 50	9,50	1,00	0,020
Bronce + 100	10,75	2,25	0,022
Bronce + 200	13,00	4,50	0,022
Bronce + 300	15,25	6,75	0,022
Bronce + 400	17,50	9,00	0,022
Bronce + 500	22,00	13,50	0,022

CINCO

Solución fondo: Acetato sódico 0,5N, tiocianato sódico 0,07N, gelatina 0,01%

Microgramos/5ml.	Intensidades.	Intensidades corre-	Constante.
Cinc	Microamperios.	ctas. Microamperios	K= Id/c.
Bronce + 0	0,06		
Bronce + 25			
Bronce + 50	1,26	1,20	0,024
Bronce + 100	2,46	2,40	0,024
Bronce + 150	3,66	3,60	0,024

NIQUEL

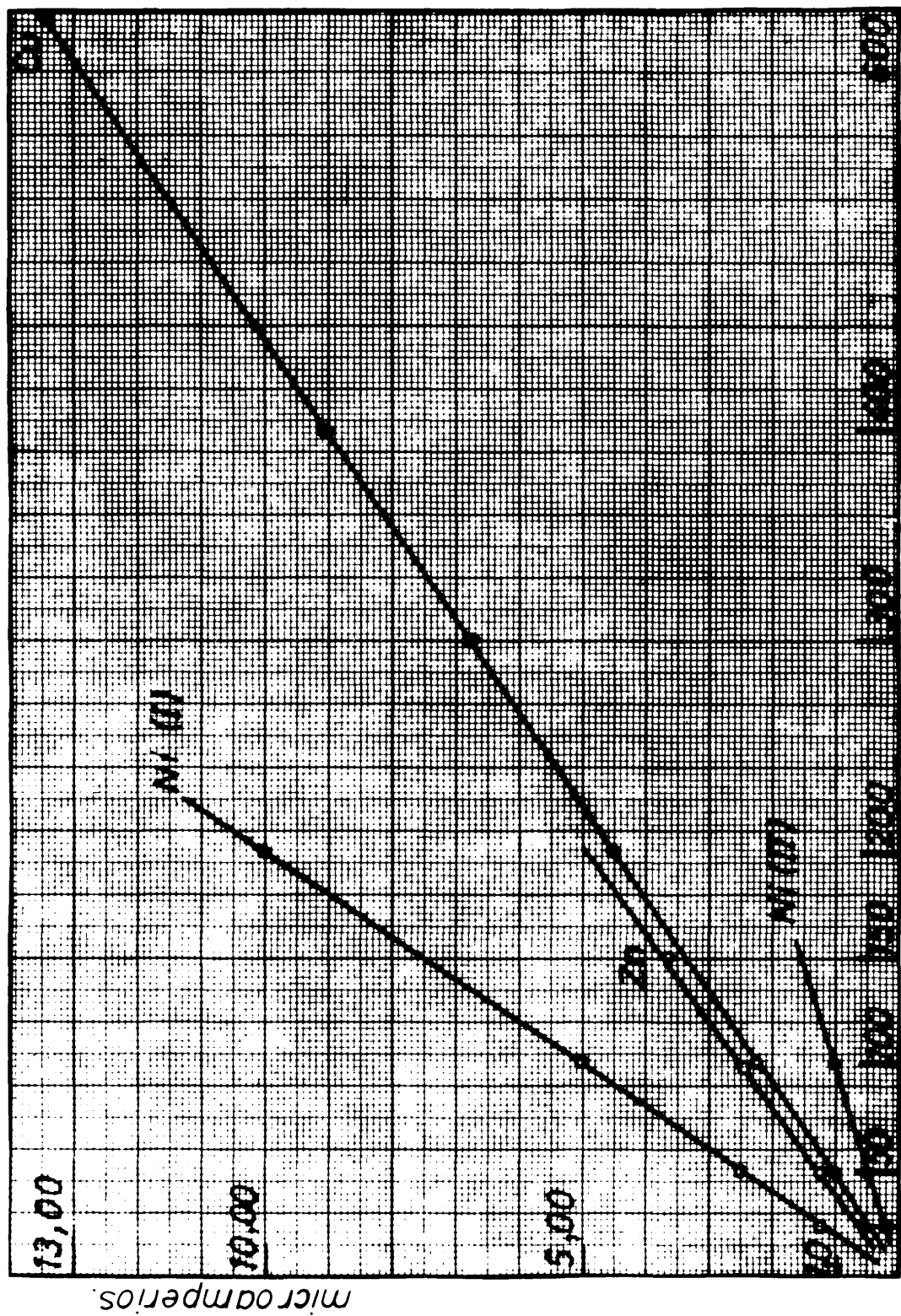
Solución fondo: Acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07 N,
Gelatina 0,01%

Microgramos/5ml. Niquel	Intensidades. Microamperios	Constante. k-id/c.
Bronce + 0	0,00	
Bronce + 25	0,20	0,010
Bronce + 50	0,50	0,010
Bronce + 100	1,00	0,010

NICHEL

Solución fondo: Acetato sódico 0,5N, cloruro potásico 0,08N, gelatina 0,01%

Microgramos/5ml.	Intensidades. Microamperios	Intensidades corre- gidas. Microamperios	Constante. $K=1\mu/e$
Bronce + 0	0,40		
Bronce + 25	1,65	1,25	0,050
Bronce + 50	2,90	2,50	0,050
Bronce + 100	5,40	5,00	0,050
Bronce + 200	10,40	10,00	0,050



microgramos/5 ml.

Fig. 16

Relación entre alturas de onda y concentraciones.

4.3.3. Precisión y sensibilidad.

Para comprobar la reproducibilidad del método se ha repetido seis veces el análisis de una muestra, tomando seis partes de ella que se han analizado separadamente. En el caso del cobre, la muestra inicial contenía 0,1 gramo de cobre puro, disuelto en ácido nítrico y enrasado a 100 ml. tal como se ha descrito en el apartado 4.3.1., y de ésta se tomaron seis porciones de 0,5 ml. cada una, que corresponden a $5 \cdot 10^{-4}$ g. de cobre. En los seis polarogramas se obtienen los mismos resultados de 99,90% de cobre.

En el caso del cinc se ha hecho lo mismo, pero partiendo ahora de 0,1 g. de cinc puro disuelto en ácido nítrico y enrasado a 100 ml. Encontramos en todos los polarogramas 99,84% de cinc.

Por últimos hemos estudiado la precisión del método en la determinación del níquel en solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,01%, y también en solución fondo de acetato sódico 0,5N, cianuro potásico 0,08N y gelatina 0,01%. La muestra inicial contenía 0,1g. de sulfato de níquel con siete moléculas de agua de cristalización calidad para análisis, disuelto en agua acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y enrasado a

100 ml. En los seis polarogramas obtenidos, utilizando la primera solución fondo encontramos una concentración de níquel de 17,50 %. y en los otros seis polarogramas obtenidos empleando la segunda solución fondo nos da una concentración de níquel de 17,00 %.

La determinación de níquel en la solución inicial, por precipitación como dimetilglioxima de níquel da un 17,40 % de níquel.

Aplicando una sensibilidad del galvanómetro de 0,05 microamperios/división, obtenemos los siguientes resultados para cobre y cinc:

2,5 microgramos/ml. de cobre producen una onda de cinco divisiones.

2,0 microgramos/ml. de cinc producen una onda de cinco divisiones.

Por tanto, las sensibilidades máximas que se obtienen, con error menor del 5% son

Cobre ————— 2,5 microgramos/ml.

Cinc ————— 2,0 microgramos/ml.

Con la misma sensibilidad del galvanómetro, 0,05 microamperios/división, se ha encontrado

que la sensibilidad máxima para níquel con un error del 5%, en solución fondo de acetato sódico 0,5N, tiocianato potásico 0,07N y gelatina 0,01%, es de 5 microgramos/ml. En solución fondo de acetato sódico 0,5N, cianuro potásico 0,08N y gelatina 0,01%, la sensibilidad máxima para el níquel, también con un error del 5%, es de 1,0 microgramos/ml.

4.4. ALGUNOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Se han analizado varias muestras de aleaciones no ferrosas. En las tablas siguientes se dan los resultados obtenidos por el método polarográfico propuesto y se indican los resultados obtenidos determinando el cobre por gravimetría, electrolítica; el níquel con dimetilglioxima y el cinc por precipitación como fosfato de cinc y amonio. En todos los casos se indica el valor medio correspondiente a dos determinaciones concordantes.

Los resultados se expresan a continuación:

Bronce 1

Análisis polarográfico	Análisis químico
Cobre ——— 75,5%	Cobre ——— 76,98%
Cinc ——— 0,49%	Cinc ——— 0,41 %
Níquel ——— 0,40%	Níquel — 0,35%

Bronce 2

Análisis polarográfico

Cobre ——— 75,5%

Análisis químico

Cobre ——— 76,2%

Bronce 3

Análisis polarográfico

Cobre ——— 84,4%

Zinc ——— 1,66%

Niquel ——— 0,1%

Análisis químico

Cobre ——— 85,55%

Zinc ——— 1,61%

Bronce 4

Análisis polarográfico

Cobre ——— 84,4%

Zinc ——— 6,65%

Niquel ——— 0,80%

Análisis químico

Cobre ——— 85,02%

Zinc ——— 6,65%

Niquel ——— 0,97%

Bronce 5

Análisis polarográfico

Cobre ——— 88,80%

Zinc ——— 1,66%

Niquel ——— 0,40%

Análisis químico

Cobre ——— 87,70%

Zinc ——— 1,90%

Niquel ——— 0,40%

Bronce 6.

Análisis polarográfico

Cobre———88,80%

Cinc——— 0,83%

Níquel——— 0,80%

Análisis químico

Cobre———87,90%

Latón

Cobre———88,80%

Cinc——— 9,97%

Níquel———0,40%

Cobre———88,78%

Cinc———10,07%

En general, puede observarse que el método polarográfico da resultados satisfactorios por ser muy próximos a los obtenidos por vía gravimétrica, cuando este método se ha podido aplicar, ya que cuando los elementos se encuentran en concentraciones muy pequeñas, como impurezas, solamente es posible su determinación por vía polarográfica en unos casos y por vía colorimétrica ó espectroquímica en otros.

5. CONCLUSIONES

1^a.- La polarografía de cobre, níquel, cinc y cobalto en forma de sulfatos en solución acuosa, da lugar a una superposición de las ondas de níquel y cinc y a una onda de cobalto poco definida. La onda de cobre, tampoco resulta bien diferenciada. El rojo de metilo, como supresor de máximos, a una concentración igual o mayor que 0,003% ocasiona anomalías tales como un acercamiento de las ondas de cinc y cobalto y ciertas oscilaciones en el tramo final del polarograma. En cambio, a concentraciones inferiores a 0,002% se puede usar sin que lle-

guen a observarse estas anomalías.

2^a.- El oxalato amónico como electrolito de fondo, produce ondas de cobre y de cinc bien definidas, cuyos potenciales de semionda medidos frente a un electrodo de calomelanos saturados son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,23 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,30 \text{ V (E.C.S.)}$$

En cambio, el cobalto y el níquel no producen ondas polarográficas en este medio.

El sulfato de litio da lugar a ondas de cobre, cinc y cobalto bien diferenciadas, siendo los potenciales de semionda correspondientes:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = + 0,05 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,09 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,37 \text{ V (E.C.S.)}$$

pero las ondas de níquel y de cinc quedan tan próximas que, prácticamente no pueden diferenciarse.

El potencial de semionda del níquel, en este medio es:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = - 1,02 \text{ V (E.C.S.)}$$

En solución fondo de sulfato sódico, las alturas de ondas de cinc y cobalto no se miden con exactitud y además, se presenta una superposición de las ondas de níquel y de cinc. Los potenciales de semionda correspondientes son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = + 0,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,28 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = - 1,13 \text{ V (E.C.S.)}$$

3^a.- El acetato sódico resulta un fondo adecuado para el cobre, para el cinc y para el cobalto. En cambio la onda del níquel se confunde con la del cinc. Al aumentar la concentración de acetato sódico, el potencial de semionda del cobre se hace más negativo, el del cinc se mantiene casi constante, mientras que el del cobalto se desplaza hacia potenciales más negativos. Después de ensayar distintas concentraciones de acetato sódico, encontramos que una solución final 0,5 N reúne las mejores condiciones. En este caso hemos comprobado que como supresor de máximos, la solución de gelatina al 0,001% final es la más conveniente. El mayor inconveniente de esta solución fondo es que níquel y cinc no se pue-

den separar. Los potenciales de semionda, medidos en esta solución fondo son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,03 \text{ v (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,07 \text{ v (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = -1,42 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = - 1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

4^o.- En tiocianato potásico como electrolito de fondo, el cobre ocasiona dos ondas de reducción, siendo sus potenciales de semionda:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,23 \text{ v (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobre} = - 0,47 \text{ V (E.C.S.)}$$

Níquel y cinc se separan bien, en cambio cobalto y cinc dan ondas tan próximas que se confunden. Los potenciales de semionda de estos elementos son:

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ níquel} = - 0,70 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cinc} = - 1,01 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}} \text{ cobalto} = - 1,03 \text{ V (E.C.S.)}$$

En un medio conteniendo acetato sódico 0,5N y tiocianato potásico 0,07 N, se producen ondas polarográficas bien definidas de cinc, níquel y cobalto, pero el cobre produce dos ondas. Los po-

tenciales de semionda medidos son los siguientes:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobre}} = -0,25 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cobre}} = -0,46 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{níquel}} = -0,73 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{cinc}} = -1,09 \text{ V (E.C.S.)}$$

$$E^{\text{cobalto}} = -1,45 \text{ V (E.C.S.)}$$

Si la concentración de tiocianato potásico es mayor de 0,07 N, los saltos de las ondas de níquel y cinc son mayores, pero en cambio, la onda de cobalto disminuye e incluso puede desaparecer.

En este medio la onda de cobalto queda en ascara por la onda del hidrógeno si el pH es inferior a 6,8.

5², -^C Como consecuencia de los estudios experimentales realizados, proponemos como método polarográfico para la determinación de cobre, níquel, cinc y cobalto el empleo de una solución fondo de acetato sódico 0,5N para la determinación del cobre, entre los potenciales -0,30 V y +0,15 V (E.C.S.). A continuación añadir tiocianato potásico en cantidad suficiente para que resulte una concentración 0,07N y polarografiar de nuevo, entre los potenciales -0,60 V y -1,80 V (E.C.S.), para determinar níquel, cinc y cobalto. En estas condiciones hemos compro-

bado que existe proporcionalidad entre las alturas de onda y las concentraciones correspondientes, y que las ondas son bien definidas y separadas.

Por este método se pueden determinar hasta 3,0 microgramos/ml. de cobre, 3,5 microgramos/ml de níquel, 2,5 microgramos/ml de cinc y 3,0 microgramos/ml de cobalto.

6^a.- El método propuesto se ha aplicado a una serie de perfiles de suelos procedentes de Fernando Poe. Las cantidades de cobre encontradas oscilan entre 8,3 y 75,0 ppm. con un valor medio de 26,7 ppm. Los valores de níquel se hallan comprendidos entre 9,5 y 285,7 ppm. con una media de 87,4 ppm. y los de cinc se encuentran entre 40,0 y 280,0 ppm. siendo su valor medio 149,7 ppm. Como complemento a la determinación de estos oligoelementos hemos hecho determinaciones calorimétricas de hierro y manganeso, así como de otras características del suelo. Los resultados de manganeso en los suelos analizados, están comprendidos entre 324,5 y 8761,5 ppm. con una media de 2826,4 ppm. y para el hierro los valores se hallan comprendidos entre 3,5 y 16,6 %, con un valor medio de 10,9%.

Los suelos de Fernando Poo son limos rojos, ricos en materia orgánica y en oligoelementos, teniendo en cuenta los resultados de los análisis realizados y los que da la bibliografía del contenido de éstos oligoelementos en otros suelos.

7^a.-Se ha adaptado nuestro método al análisis de aleaciones aunque se ha tenido que modificar ligeramente, ya que la presencia de cantidades grandes de cobre no permite la determinación del níquel, debido a que el ámbito de onda del cobre se extiende y superpone a la onda del níquel. Hemos comprobado que el cianuro potásico en una concentración de 0,08N, evita esta interferencia, por formar el cobre un complejo muy estable con los iones cianuros, lo que permite la determinación del níquel.

Se ha comprobado el método mediante análisis de metales puros. Se puede determinar hasta 2,5 microgramos/ml de cobre, 2,0 microgramos/ml de cinc y 1,0 microgramos/ml de níquel.

Hemos aplicado el método al análisis de muestras de bronce y latón, habiendo obtenido resultados concordantes con los métodos químicos.

6. BIBLIOGRAFIA

(1) STILES, W. (1953).

"Los vestigios de los elementos en las plantas y en los animales".

Editorial S.A. "T.A. Madrid.

(2) ALBAREDA y HERRERA, J.M. (1952).

"Los oligoelementos en Geología y "iología"

Discurso Real Academia Nacional de "edicina. Madrid.

(3) DUCAA. y STANESCU, D. (1957)

"Polarographic and photocolorimetric microdetermination of copper, lead, nickel, zinc, cobalt and manganese in soil".

Stud. Cercet, Chim. Cluj., 8, 75-83.

(Analytical abstracts nº 1717, 1958).

- (4) BURRIEL MARTI, F. y GALEGO ANDREU, E. (1960).
"Microdetermination du zinc par chromatographie-colorimétric".
Mikrochim. Acta, 1912.
- (5) HOLLAND, A.B. y RITCHIE, W.S. (1939).
"Report on zinc".
J. Ass. Off. Agric. Chem., 22, 3331-8
- (6) COWLING, R. y MILLESK, E.J. (1941).
"Determination of small amounts of zinc in plant materials".
Ind. Eng., Chem., Anal. Ed., 13, 145-9
- (7) VERBIER, A.A. STEYN, W.J.A. y EVE, D.J. (1957).
"Determination of zinc in plants and soils".
J. Agric. Food. Chem. 5, 354-360.
- (8) BURRIEL MARTI, F. y JIMENEZ GOMEZ, S. (1953).
"Análisis espectroquímico de Ni, Co, Zn y Mo en suelos y plantas. I. Estudio de las bases diluyentes."
Anal. Edaf. y Fisiol. Vegetal 12, 1.
- (9) WARK, W.J. (1954).
"Spectrographic analysis of minor elements extracted from plants and soils as dithionates"
Anal. Chem. 26, 203-205

- (10) STOUT, P.R. LEVY, J. y WILLIAMS, L.C. (1938)
 "Polarographic studies with the dropping mercury
 kathode. Part LXIII. The estimation of zinc in
 the presence of nickel, cobalt, cadmium, lead,
 copper and bismuth".
 Collection Czechoslov. Chem. Commun, 10, 129
 (Proc. Soil. Sc. of Am. 1940).
- (11) SANDELL, E.R. (1944)
 "Colorimetric determination of traces of metals".
 Interscience Publishers, Inc., New York.
- (12) KOLTHOFF, I.M. y SANDELL E.R. (1941).
 "A quantitative expression for the extractability
 of metals in the form of dithizonates from aqueous
 solutions. The equilibrium constant of zinc dithi-
 zonate. Preliminary paper".
 J. Amer. Chem. Soc. 63, 1906.
- (13) SCHWEITZER, G.K. y HONAKER, C.D. (1958).
 "The solvent extraction of zinc with dithizone".
 Anal. Chim. Acta., 19, 224-228.
- (14) MENZEL, R. G. y JACKSON, MIL. (1951)
 "Determination of copper and zinc in soils or plants"
 Anal. Chem. 23, 1861-3

- (15) SHIZUYA MAEKAWA, YOSHIO YONEYAMA y EIICHI FOJIMORI (1960).
 "Determination of trace elements in iron and steel
 I. Determination of zinc in iron and mild steel by
 dithizone extraction followed by polarography"
 Japan Analyst. 9, 224-247.
 (Analytical Abstracts, n° 4665, 1961).
- (16) WALKLEY, A. (1942).
 "The determination of zinc in plants"
 Aust. J. Expt. Biol. and Med. Sci., 20, 139.
- (17) PIPER, C. W. (1947).
 "Soil and plant analysis".
 Interscience publishers, Inc., New York.
- (18) TAKAZAWA, T. y SHERMAN, G. D. (1947).
 "Polarographic determination of zinc in soil".
 J. Assoc. officielle Agr. Chem., 30, 182-5
- (19) DONATRE, J. y POINTEAU, R. (1947)
 "Polarographic determination of heavy metals in
 wines".
 Chim. Anal, 39, 193-6.

(20) PECOSK, R. (1953)

"Polarography of copper in ethylenediaminetetra-acetic acid solutions".

Anal. Chem., 25, 561.

(21) YOSHIAKI MIURA (1959).

"Metallurgical polarographic analysis. VII. Rapid determination of zinc in iron ores in the presence of nickel and cobalt."

Japan Analyst., 8, 5-9.

(Analytical Abstracts n° 47, 1960).

(22) REED, J. E. y COMINGS, R.W. (1940).

"Determination of zinc in plant materials using the dropping mercury electrode"

Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 489-492.

(23) CUMMING, R.W. y REED, J.E. (1940).

"Some application of the polarograph in soil investigations".

Proc. Soil. Sc. Soc. of Am., 5 167-70.

(24) KRAL, S. y KYŠIL, B. (1958)

"Polarographic determination of very small amounts of zinc in ferromanganese and in manganese ores

containing cobalt"

Huta. Listy, 13, 716-717.

(Analytical abstracts n^o 2496, 1959).

25) SMYTHE, L.E. y GATHOUSE, W.M. (1955)

"Polarographic determination of traces of copper, nickel, cobalt, zinc and cadmium in rocks, using ru-beanic acid and 1-nitroso-2-naphthool".

Anal. Chem. 27, 901,-903.

(26) MIGEON, J. (1958).

"Determination of traces of zinc in ferrous metals"

Quim. Anal. 40, 287-292.

(27) BURRIEL MARTI, J. y SALIZ DEL RIO, J.F. (1951)

"Determinación polarográfica de impurezas de Cu, Cd, Ni, Sn y Co. en plomos purificados.

Anal. R. Soc. Esp. Fis. Quim. (8), 47, 803.

(28) EVE, A.J. y VERDIER, E.T. (1956)

"Polarographic determination of traces of bismuth, iron, lead, antimony, nickel, cobalt and manganese in refined copper".

Anal. Chem., 28, 537-538.

29) CARRIT, D.E. (1953).

"Separation and concentration of trace metals from natural waters. Partition chromatographic technique"
Anal. Chem., 25, 1927-1928.

(30) KEMULA, W., BRAJTER, K., CIESLIK, S. and LIPINSKA

(1959)

"Determination of copper, iron, and lead in metallic silver"

Chem. Anal, Warsaw, 4, 409-415.

(Analytical abstracts n° 4687, 1959).

(31) KEMULA, W., BRAJTER, K. y RUBEL, S. (1961).

"Analysis of ferrites. I. Polarographic and complexometric determination of nickel and zinc in manganese-zinc and nickel-zinc ferrites".

Chem. Anal, Warsaw., 6, 331-341.

(Analytical Abstracts n° 147, 1962).

(32) HONING, G (1954).

"Determination of copper, cobalt, manganese and zinc in fertilizers".

Landw, Forsch., 6, 177-179.

(Chem. Abstr., 10276 G. (1954).

- (33) HAKOMORI, S. y YAMAMOTO, K. (1954).

"Studies on methods of determination of trace elements in the living body, V. Determination of zinc in plant ash by polarography".

J. Chem. Soc. Japan, 75, 132-135.

(Analytical Abstract n° 1369, 1955).

- (34) HOHN, H. (1936).

"Die polarographische analyse des messings. Die Grundlagen seriennüßiger Schnellanalysen von Legierungen ausgeführt mittels Quecksilbertropfkathoden".

Z. Electrochem., 43, 127.

- (35) SAININD, S.P. (139).

"An application of a polarographic method in the analysis of lead and its compounds.

Chem. Abstracts., 33, 5768 .

- (36) THANHEISER, G y MAASSEN, G 1937).

Arch. Eisenhüttenw., 10, 441.

- (37) ARBEŔ EVA, T. y PATS, R.G. (1956).

"Polarographic determination of copper, cadmium, nickel, lead and zinc in antimony of tin and their alloys".

Ref. Zhur., Khim., Abstr. n° 7143).
(Analytical Abstracts n° 3319, 1956).

(38) WAHLIM I. (1953).

Polarographic determination of traces of metals in organic material. Determination of lead, copper, cadmium, nickel, zinc and iron".

Acta. Chem. Scand., 7, 956-968.

(39) LASIEWICZ, K y ZAWADZKA, H. (1957)

"Polarographic determination of lead, copper, and zinc in pyrites, marcasite and spent oxides".

Chem. Anal. Warsaw., 2. 22-28.

(Analytical Abstracts n° 1160, 1958).

(40) COOPER, W. y MATTERN, V.J. (1952).

"Polarographic determination of small amounts of metals in iron pyrites".

Anal. Chem. 24, 572-576.

(41) CHOLAK, J. HUBBARD, D.M. y BURKEY, R.E. (1943).

"Determination of zinc in biological material.

Photometric and polarographic methods following extraction with di-beta-naphthylthiocarbazone".

"Ind. Eng. Chem., Anal. Eda., 15, 754 .

(42) MARTIN, A.E. (1953).

"Determination of zinc with special reference to separation from cobalt and copper.

Anal. Chem. 25, 1853.

(43) NEITES, L. (1956).

"Polarographic determination of cobalt in presence of nickel".

Anal. Chem., 28, 404-406.

(44) WATERS, J.I. y KOLPHOFF, I.M. (1949).

"Polarographic procedure for determination of cobalt as cobalt (III) ammine".

Anal. Chem. 21, 1466.

(45) WYNDALE, R. y VERBERCK, F. (1956).

"The polarographic determination of cobalt in steel"
Bull. Soc. Chim. Belg. 65, 753-767.

(46) GENEICHI NAKAGAWA y TSHYOSHI NOMURA (1960)

"Polarographic determination of cobalt by the use of B.D.A.A.".

Japan Analyst. 9, 91-95.

(Analytical Abstracts. nº 4656, 1961).

- (47) SOUCHEY, P. y FAUCHENRE, J. (1949).
"Dosages polaregraphiques du cobalt et du fer a l'aide de nouvelles solutions de base au trilon".
Anal. Chim. Acta., 3, 252.
- (48) JONES, G.B. (1952).
"The polarographic determination of copper and zinc in plants and soils".
Anal. Chim. Acta., 7, 578-84.
- (49) MEITES, L. (1955).
"Determination of traces of nickel and zinc in copper and its salts".
Anal. Chem., 27, 977-9.
- (50) GRENIER, J.W. y MEITES, L. (1956).
"Polarographic half-wave potentials of metal ions in various supporting electrolytes".
Anal. Chim. Acta., 14, 482-494.
- (51) KOLTHOFF, I.M. y LINGANE J.J. (1952).
"Polarography" 2^a ed. Interscience Publishers, Inc.
New York.
- (52) LYSENKO, V.I. y ZELENINA, E.P. (1959).
"Polarographic determination of lead and zinc in

copper mattes".

Ref. Zhur, Khim. 12, Abstr. n° 42, 124.

(Analytical Abstracts. n° 931, 1960).

(53) PHILLIPS, S.⁴. y MORGAN, E (1959)

"Polarography of mixtures. Simultaneous determination of iron and nickel".

Anal. Chem., 31, 1467-1469.

(54) HASINSKI, S. (1959).

"Polarographic determination of trace elements in wheat grains. I. Determination of manganese and zinc"

Chem. Anal. Warsaw, 4, 337-347.

(Analytical Abstracts n° 4521, 1960).

(55) AREF'EVA, T.⁵. y POZDNYAKOVA, A.⁶. (1958).

"Polarographic determination of copper, cadmium, nickel, zinc, tin and antimony in metallic titanide"

Ref. Zhur, Khim. Abstr. n° 46, 429.

(Analytical Abstracts n° 104, 1959)

(56) LINGANE, J.J. y HURLINGER, H. (1941).

"Polarographic determination of nickel and cobalt"

Ind. Eng. Chem., Anal. Eda., 13, 77.

- (57) MIKULA J.J. y CONELL, M. (1955).
"Polarographic determination of copper, nickel, cobalt, manganese and chromium in titanium alloys"
Anal. Chem., 27, 729-732.
- (58) ZAK, J. (1942)
"Die polarographische Bestimmung un der Gehalt der Spurenelemente Mn, Cu, Zn, Sb in der Luzerne"
Chem. Zentr. II. 2325.
- (59) JONES, G.B. (1954).
"The polarographic determination of zinc and manganese in plant and animal tissues and soils".
Anal. Chim. Acta., 11, 88-97.
- (60) BOZSAI, I. (1956).
"The polarographic determination of small amounts of zinc in the presence of much aluminum"
Magyar Kém. Foly., 62, 139-142.
(Analytical Abstracts n° 2655, 1956).
- (61) KATSUMI YAMAMOTO (1958).
"Chemical determination of traces elements in biological material XIII Application of an extraction method to the simultaneous polarographic determination of iron, zinc, and manganese in plant ash".

Japan Analyst. 7, 343-346.

Analytical Abstracts n° 1431, 1959).

(62) CHIZHEVSKAYA, M.S. (1956)

"The polarographic determination of copper in industrial effluent waters".

Ref. Zhur., Khim., Abstr. n° 29, 306.

(Analytical Abstracts n° 1363, 1957).

(63) FUNK, H y SCHAFER, H. (1956).

"Polarographic estimation of lead, copper, and zinc in solutions of sodium chloride".

Chem. Tech., Berlin, 8, 718-725.

(64) DIAZ, E. y LINDEMANN, E.H. (1953).

"Polarographic determination of zinc in alkaline zinc plating solutions".

Plating 40, 762-4.

(C.A. 47, 98 18 b 1953).

(65) LAJKOVSKAYA, D. y REISHAKHRIE, L.S. (1958).

"Polarographic determination of copper, lead, and zinc in the presence of ferric iron. I".

Ref. Zhur., Khim., Abstr. n° 842.

(Analytical Abstracts. n° 3622, 1958).

- (66) BARROWS, H.L. DROSDOFF; M.y GROPP, A.H. (1956).
"Rapid direct polarographic determination of zinc in plant-ash solutions".
J. Agric. Food. Chem., 4, 850-853.
- (67) ODONE, G y PICASSO, G (1960)
"Polarographic analysis of traces of metals in iron ores".
Chim. e Ind. 42, 598-605.
- (68) REYNOLDS, G.F. SHALGOSKY, H.I. y WEBBER; J.J. (1953)
"The polarographic behaviour of some elements in concentrated calcium chloride solution I. General introduction. Certain problems arising from the use of 3 M calcium chloride".
Anal. Chim. Acta. 8, 558-563.
- (69) REYNOLDS, G.F. SHALGOSKY, H.I. y WEBBER, J.J. (1953).
"The polarographic behaviour of some elements in concentrated calcium chloride solution. II. The polarography of chromium, nickel and lead".
Anal. Chim. Acta., 8, 564-571.

(70) WEITZEL, G. y FRETZDORFF, A.M. (1953).

"Estimation of zinc in biological material".

Heppe-Seyl, Z. 292. 212-221.

(71) KISHIRO SUGIHARA y TOSHIHIDE SAITO (1958)

"Polarographic analysis of heavy metals in reagent-grade sodium chloride. II. Determination of copper and zinc".

Japan analyst., 7, 139-142.

(analytical Abstracts n° 33, 1959).

(72) DOLEZAL, J. (1955)

"Use of amines in inorganic polarography. I. Polarographic behaviour of cobaltous and cobaltic ions in solutions of ethylenediamine"

Chem. Listy, 49, 1017-25

(G.A. 14533 i, 10764 f, 1955)

(73) DOLEZAL, J. y HOYMANH (1955).

"Polarographic determination of copper, iron cadmium and lead in zinc".

Chem. Listy, 49, 47-50.

(Analytical Abstracts n° 928, 1956).

- (74) DOLEZAL, J. y HOFMANN (1955)
"Polarographic determination of nickel in cobalt salts".
Coll. Czech. Chem. Commun, 20, 151-157
(Analytical Abstracts. n° 2438, 1955).
- (75) DOLEZAL, J. y HOFMANN (1955)
"Polarographic determination of copper and iron"
Coll. Czech. Chem. Commun, 20, 147-150.
(Analytical Abstracts n° 2348, 1955).
- (76) DOLEZAL, J. y NOVÁK, J. (1958).
"Use of amines in inorganic polarography VII.
Polarographic determination, of copper and iron
in nickel and aluminium and their salts".
Chem. Listy, 52, 1353-1354.
(Analytical Abstracts n° 1618-, 1959).
- (77) DOLEZAL, J. y NOVÁK, J. (1957).
"Use of amines in inorganic polarography. VI.
Determination of cobalt in steel and ores".
Chem. Listy, 51, 1798-1803.
(Analytical Abstracts n° 2647, 1958).

(78) YOSHIKAKI MIURA (1958).

"Metallurgical polarographic analyses, V. Rapid determination of copper and iron in aluminium and its alloys".

Japan Analyst, 7, 699-702.

(Analytical Abstracts n° 3427, 1959)

(79) YOSHIKAKI MIURA (1958)

"Metallurgical polarographic analysis. VII. Simultaneous determination of cadmium, nickel, and zinc in copper-base alloys".

Japan analyst, 7, 783-785.

(Analytical Abstracts n° 3402, 1959).

(80) HEYROVSKY, J. (1923)

"The processes at the mercury dropping cathode"
Trans. Faraday Soc., 19, 692.

(81) STACKELBERG, M. y FREYHOLD, H. (1940).

"Polarographische untersuchungen an Komplexen in wässriger Lösung".

Z. Electrochem., 46, 120.

- (82) MASAYOSHI, ISHIBOSHI, TAITHIRO FUJINAGA T. y
HYUMA ICHIKAWA (1952).
"Polarographic analysis XIII Rapid determination
of zinc in the presence of large amounts of copper
and nickel".
J. Chem. Soc. Japan, Pure. Chem. Sect. 73, 788-9.
"C.A. 47, 6819 d, 1953).
- (83) TSIMMERGEKL, Z.A. y KRASNOVA, Z.A. (1959).
"Determination of zinc in metallic cadmium".
Ref. Zhur., Khim, Abstr. n° 56, 844.
(Analytical Abstracts n° 1289, 1960).
- (84) HINSVARK, O.N., HOUFF, W.H. WITWER, S.R. y SELL, H.
M. (1954).
"Polarographic determination of zinc in plant ma-
terials".
Anal. Chem., 26, 1202-1204.
- (85) SHIGERU YOKOSUKA y FUMIKI MERIKAWA (1958).
"Polarographic determination of zinc in the pre9
sence a large amount of nickel and cobalt.
Japan Analyst, 7, 512-514.
(Analytical Abstracts n° 2058, 1959).

(86) GENKICHI NAKAGAWA (1957).

"Polarographic analysis with the use of complex-forming reagents. II Determination of zinc in a supporting electrolyte containing E.D.⁴.Ä. and sodium hidroxyde".

J. Chem. Soc. Japan, Pure, Chem., Sect., 78, 1363-1367.

(Analytical Abstracts n^o 2134, 1958).

(87) GENKICHI NAKAGAWA (1957).

"Investigation of polarographic analysis by the use of complex forming reagents. I. Determination of zinc in the presence of nickel or cobalt with nitrilotriacetic acid."

J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 78, 801-811.

(Analytical Abstracts n^o 394, 1950).

(88) KOLTHOFF, I.M. y LAITINEN, E.A. (1940).

"Voltammetric determination of oxigen".

Science 92, 152.

(89) PRAJZELER, J. (1931).

Collection Czechoslov. Chem. Commun, 4,486.

- (90) MEITES, L. (1950).
"Polarographic studies of metal complexes. III.
The copper (II), oxalates and carbonates".
J. Am. Chem. Soc., 72, 184.
- (91) SAIZ del RIO, J.F. (1957).
Tesis Doctoral. Madrid.
- (92) STOUT, P.R. y LEVY, J. (1938).
Collection Czechoslov Chem. Commun, 10, 136.
- (93) RINGBORN, A. y FOML, (1947).
Finska Kemistsamfundets. Medd., 56, 12.
- (94) SHELL and SHELL (1949).
"Colorimetric methods of Analysis " 3 ed.
D. Van Nostrand Company Inc. New York.
- (95) HEINES, R.S. (1945).
"Determination of total copper, zinc, cobalt and
lead in soils and soil solutions".
Soil. Sci., 59, 77.

- (96) SANDELL, E.B. y PERLISH, R.W. (1939).
"Determination of nickel and cobalt in silicate rocks".
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 309.
- (97) DEKJIS, W.B. y FELEMEYER, J.H. (1949).
"The microdetermination of cobalt in plant materials
Plant and Soil. I. nº 4.
- (98) GALLEGO A. y LABORNA, E. (1959).
"Estudios sobre la distribución del hierro en suelos y su relación con ciertos factores".
Anal. Edaf. y Fisiol. Veg., XVII, 547-582.
- (99) GAL EGO, R. y BUENO, C. (1959).
"Contenido y distribución de manganeso en suelos del centro y norte de España.
Anal. Edaf. y Fisiol. Veg. XVIII 347-88.
- (100) SCHOLLENBERGER, C.J. (1945).
"Determination of Soil organic matter".
Soil. Sci. 59, 53-57.
- (101) MEHLICH, A. (1948).
"Determination of cation and anion exchange properties of soils".
Soil. Sci. 66, 429.

(102) SWAINE, W.J. (1955).

"The trace-element of soils".

Commonwealth Bureau of Sci. Science Technical
communication n° 48. England.