

DETERMINACION DE SODIO EN AGUAS Y SUELOS POR FOTOMETRIA DE LLAMA

- A — Modificaciones al aparato comercial argentino y a su manejo.
B — Método para la eliminación de la interferencia de calcio.

Por los Ings. Agrs.:

LEÓN NIJENSOHN (x)
MANUEL AVELLANEDA (xx)

Instituto de Suelos y Riego — Facultad de Ciencias Agrarias
Universidad Nacional de Cuyo

INTRODUCCION

Uno de los datos analíticos más necesarios en los estudios de suelos y aguas de riego de zonas áridas es el del contenido de sodio.

Este catión reviste especial importancia por su actividad específica para la planta, así como por sus efectos deletéreos sobre las características físicas de los suelos. Sin embargo, en los análisis de rutina se lo calcula por métodos indirectos, con los errores probables que éstos involucran. Esto se debe a las dificultades inherentes a su determinación por el método analítico corriente con acetato doble de uranilo y zinc: alto costo de la droga y procedimiento demoroso.

La introducción de la fotometría de llama hace posible la determinación de sodio en forma rápida y sencilla, pero los aparatos requeridos, de fabricación extranjera, son de elevado precio y difícil consecución, lo que dificulta la amplia difusión en nuestro medio de esta moderna metodología.

La aparición de un fotómetro de llama comercial, de fabricación argentina, constituye un paso interesante para la solución de ese y otros problemas analíticos como, por ejemplo, la determinación rápida de potasio.

Los ensayos previos realizados con este instrumento nos han convencido de la necesidad de modificar las técnicas de manejo aconsejadas por los fabricantes, orientadas al análisis clínico, pa-

(x) Profesor Titular de Edafología — Director del Instituto.

(xx) Jefe de Trabajos Prácticos Interino de Química Orgánica y Biológica; Investigador del Instituto.

ra adecuarla a los análisis de suelos y aguas y obtener en esa forma resultados satisfactorios (1) (x).

OBJETIVOS

En este trabajo se estudia y propone un método para la determinación de sodio en aguas de riego y extractos acuosos de suelos salinos, en el que se establecen modificaciones a las condiciones de funcionamiento e instrucciones de manejo del fotómetro Crudo-Caamaño y se formula un nuevo procedimiento para la eliminación de la interferencia de calcio.

A — MODIFICACIONES AL APARATO Y A SU MANEJO

Características generales del aparato

La llama excitadora se logra con un mechero a gas de canalización o gas licuado, el que trabaja con aire a presión atmosférica. La selección de las bandas de luz se efectúa por medio de filtros.

La solución problema es nebulizada por una corriente de aire a sobrepresión (producida por un compresor portátil suministrado por los fabricantes) la cual, en el momento de adicionarse a la mezcla aire-gas, pasa a la presión normal en una cámara de combinación.

La corriente de alimentación es rectificada por una válvula. Los elementos sensibles son dos fototubos de alto vacío de las siguientes características: uno de ellos, con capacidad de detección entre 6.000 a 11.000 A°, y el otro entre 6.000 a 3.000 A°.

Las corrientes fotoeléctricas son amplificadas por un circuito con una sola válvula de doble triodo, cuya primera sección trabaja como amplificadora fotoeléctrica y la segunda como compensadora en circuito puente.

La lectura se hace en un galvanómetro graduado de 0 a 100. El aparato está provisto de macro y micro regulador del cero y de una llave de variación de la sensibilidad.

PROBLEMAS EN EL FUNCIONAMIENTO DEL APARATO Y SOLUCIONES PROPUESTAS

1 — *Regulación de la presión de aire y gas*

Conectando al aparato el aire y el gas directamente de sus

(x) Los números entre paréntesis hacen referencia a la literatura citada al final.

respectivas fuentes de provisión, se producen oscilaciones de la aguja del galvanómetro motivadas por las variaciones de presión de ambos fluidos. Con el objeto de solucionar este problema se intercalaron en el circuito de aire y de gas recipientes de 5 y 20 litros respectivamente; en esta forma, actuando estos recipientes de reguladores de presión, se consiguió estabilizar la aguja de manera de poder apreciar variaciones de lectura de $\pm 0,5$ unidades.

2 — Sifonaje automático

La cámara de nebulización está provista de un sifón cuyo objeto es evitar la acumulación excesiva de líquido, lo que provocaría cambios en la cantidad de sustancia problema que llega al mechero.

Este dispositivo de sifonaje no funciona con regularidad, provocando variaciones de lectura en el curso de la determinación y dificultando la limpieza automática del aparato al cambiar de solución problema.

Se obvió este inconveniente prolongando el tubo de descarga con otro acodado, de aproximadamente 30 cm. de longitud, con ligera pendiente hacia la pileta receptora (Fotografía No. 1). Con este agregado el sifonaje se cumple regularmente.

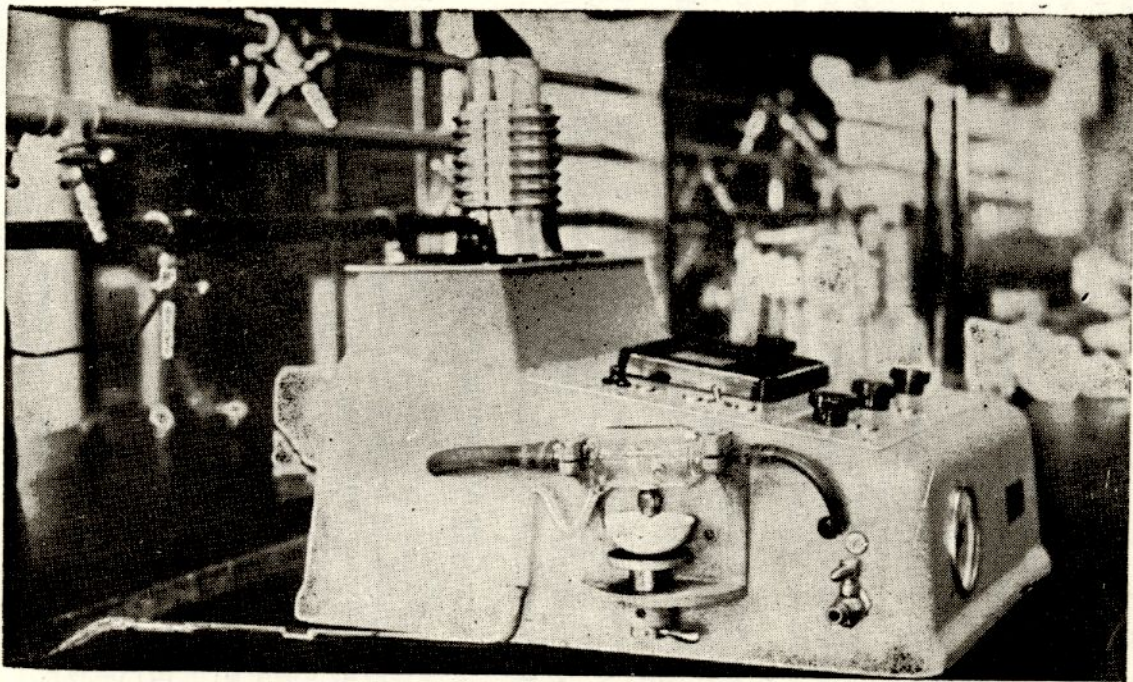
3 — Control cuantitativo de la sensibilidad

A los efectos de poder tener una idea exacta y reproducible de la sensibilidad con la que se está trabajando, se agregó a la perilla correspondiente una aguja y una escala con graduación porcentual. (Fotografía N° 2). Al referirnos a la técnica de manejo aconsejada, se verá la importancia que asignamos a este control exacto de la sensibilidad y su influencia en la reproducibilidad de los resultados.

PROCEDIMIENTO GENERAL PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE SODIO Y DISCUSION DEL MISMO

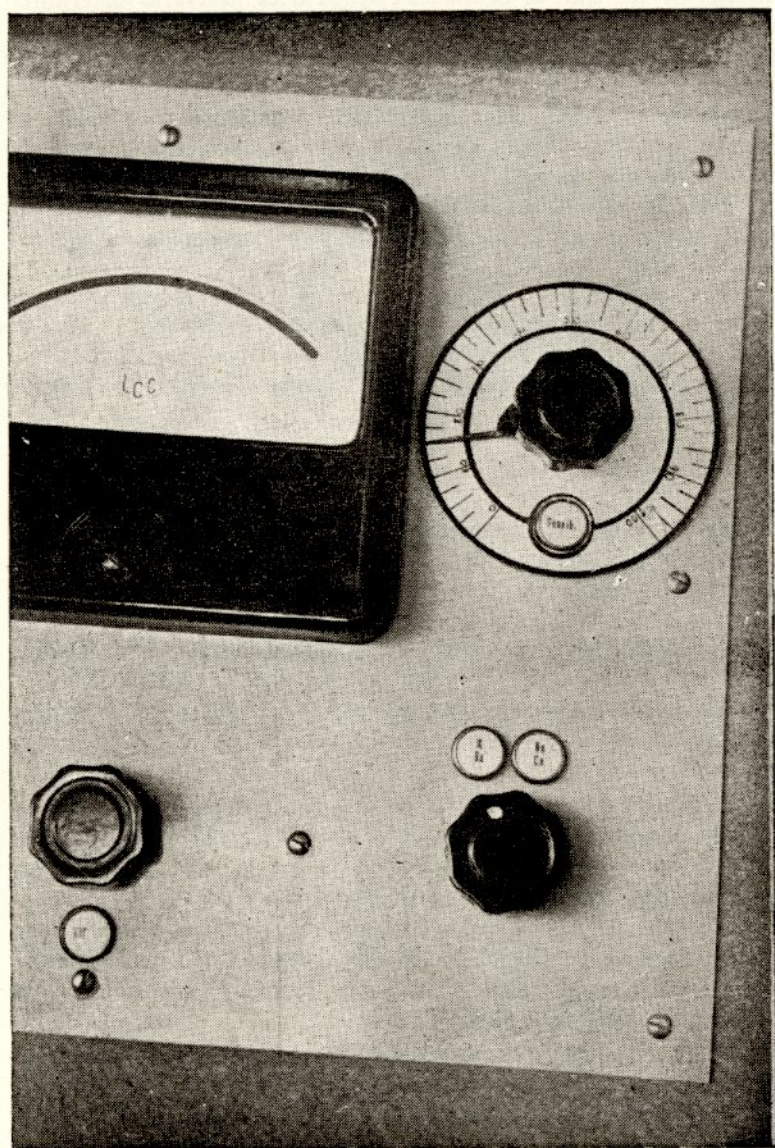
1 — Trazado de curvas tipo

La máxima exactitud analítica alcanzable con el fotómetro de llama se consigue con el instrumento regulado en alto grado de sensibilidad, es decir, para concentraciones de sodio no mayores de 1 m.e. por litro. A diferencia de la orina y sueros, tratados



Fot. Nº 1 — DISPOSITIVO DE SIFONAJE

Fot. H. Rabino



Fot. N° 2 — CONTROL CUANTITATIVO DE SENSIBILIDAD
Fot. H. Rabino

en el manual de procedimientos del aparato, en el caso de los análisis de los que se ocupa este trabajo es necesario determinar previamente la concentración aproximada de la solución problema. Con este objeto es conveniente la confección de curvas entre 1 y 500 m.e. por litro y entre 1 y 100 m.e. por litro. La primera de ellas para usar en extractos a saturación de suelos salinos y la segunda para aguas de riego y extractos de relación suelo: agua más amplia.

Para la valoración final de la muestra, convenientemente diluida, aconsejamos la confección de una curva entre 0 y 1,25 m.e. por litro.

En las Figs. N° 1 y 2 se representan las curvas obtenidas por nosotros, con indicación de las condiciones de presión y sensibilidad con que se operó; como sustancia patrón se utilizó el cloruro de sodio. La concentración de cloruro de sodio se controló por análisis volumétrico y conductividad eléctrica.

2 — *Determinación de sodio: "modus operandis"*

a) Se conecta el aparato a la corriente eléctrica; se enciende el mechero; se llena la cubeta de alimentación con agua destilada; se mueve la perilla selectora en posición de filtro para sodio; se fija la sensibilidad en el porcentaje correspondiente al rango de medidas a efectuar y se conecta el compresor regulando la presión en un valor constante (nosotros usamos 0,42 atmósferas).

b) Se corrige el cero del aparato con el macro y micro regulador y se controla el dispositivo de sifonaje, el que debe descargar regulamente.

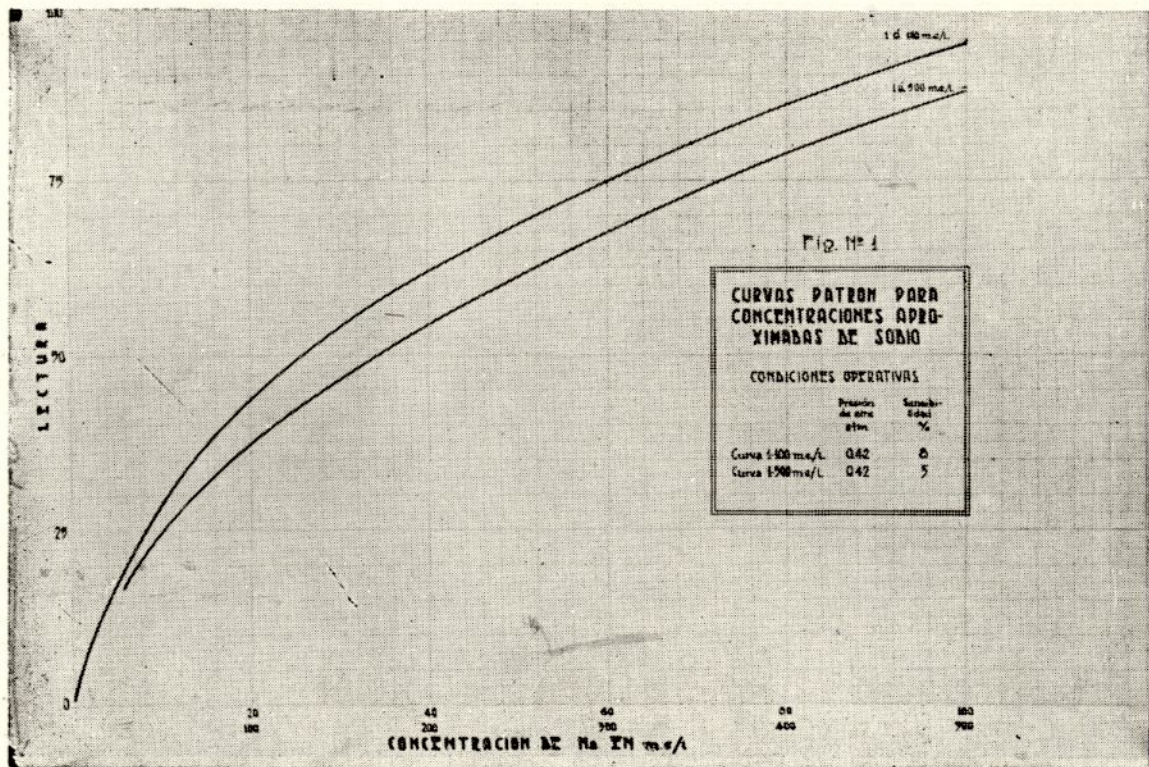
c) Se coloca en la cubeta la solución patrón que corresponda a la concentración media de la curva elegida y se regula la llama de manera que la lectura reproduzca lo más cercanamente posible la que según la curva tipo le corresponde.

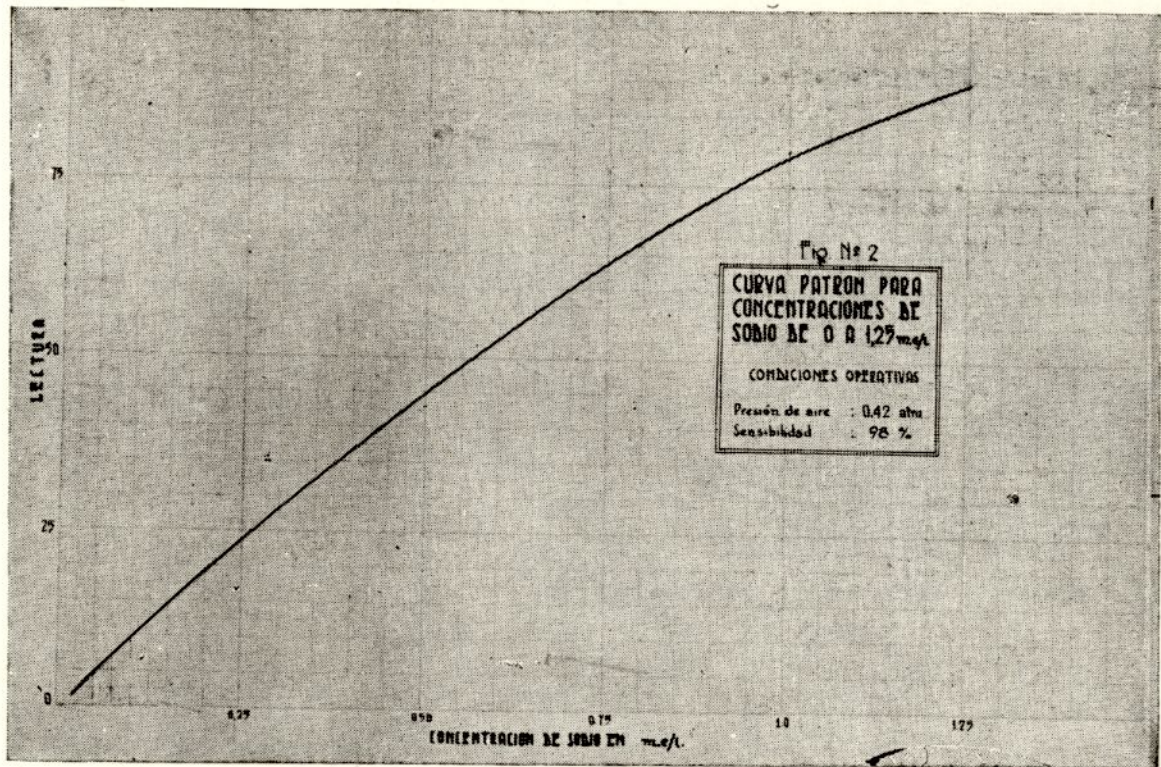
d) Se coloca en la cubeta la muestra problema y una vez estabilizada la aguja del galvanómetro se efectúa la lectura, controlando siempre que la presión del aire se mantenga constante y que el sifonaje se efectúe normalmente.

e) Utilizando la curva respectiva se calcula, en base a la lectura efectuada, la concentración aproximada de la solución problema.

f) Se diluye la muestra con agua destilada tantas veces como sea necesario para que la concentración final sea menor de 1 m.e. por litro.

g) Se coloca el aparato en condiciones de trabajo para la





curva entre 0 y 1,25 m.e./l: corrección del cero a la sensibilidad y presión de la curva patrón.

h) Se coloca en la cubeta una solución de 0,5 m.e./l. de cloruro de sodio y se regula la llama tratando de que la lectura del galvanómetro sea igual a la que según la curva tipo utilizada le corresponde. Si no se consigue una lectura exactamente igual se anota la pequeña diferencia "d" que hubiere.

i) En las mismas condiciones operativas se hace la lectura "L" de la solución problema. Con el valor "L + d" se obtiene en la curva patrón la concentración de la solución diluida. Este valor multiplicado por la dilución efectuada, nos dará la concentración de sodio de la solución original.

Ejemplo:

Extracto a saturación de suelo salino de "El Sauce"

Concentración aproximada de sodio:

Lectura para la solución patrón de sodio, 250 m.e./l.	60
Lectura para la solución problema	20
Concentración aproximada (según curva 1 a 500 m.e./l. de Sodio)	50 m.e./l.
<i>Dilución a efectuar</i>	1 en 100
Lectura efectuada con solución patrón de Na. 0,5 m.e./l.	48
Lectura según curva tipo	43
Diferencia "d"	— 5
Lectura de la solución problema "L"	52
Lectura corregida 52—5	47
Concentración de la solución diluida	0,54 m.e./l.
Concentración de la solución problema 0,54.100	54 m.e./l.

3 — *Discusión*

Los problemas generales del funcionamiento del aparato han sido solucionados estabilizando, en la forma propuesta en el párrafo correspondiente, la presión de aire y de gas y regulando el sifonaje del líquido acumulado en la cámara de pulverización. Con ésto se consigue evitar las fluctuaciones de la aguja del galvanómetro durante la lectura.

Consideramos de fundamental importancia que la determinación de la muestra desconocida se haga con la misma sensibilidad con la que se ha trazado la curva de comparación elegida.

Para conseguir la lectura deseada es preferible variar la intensidad de la llama y no la sensibilidad.

Los motivos son los siguientes: las curvas que se obtienen con igual sensibilidad y distinta llama son paralelas, mientras que no ocurre lo mismo con las obtenidas a diferentes sensibilidades. Esto puede apreciarse a través del examen de las curvas representadas en la Fig. N° 3, donde se ve que las correspondientes a distintas sensibilidades divergen.

Con el procedimiento aconsejado se consigue mejorar la exactitud, pues con una sencilla operación algebraica se transporta la lectura de la muestra desconocida a la curva de referencia, tal como se explicó en el ejemplo dado.

B — METODO PARA LA ELIMINACION DE LA INTERFERENCIA DEL CALCIO

EL PROBLEMA DEL CALCIO EN LA DETERMINACION DE SODIO

1 — Características de filtro para sodio

Se midió la transmisibilidad del filtro empleado en el aparato Crudo-Caamaño con un espectrofotómetro "Optica Milano CF4" y la curva resultante se reproduce en la Fig. N° 4.

Del examen de la curva de transmisibilidad surgen las siguientes consideraciones:

a) La zona de máxima transmisibilidad está comprendida entre 5.900 y 7.000 A°.

b) El punto de máxima transmisibilidad corresponde a 6.000 A° y tiene un valor del 75 %.

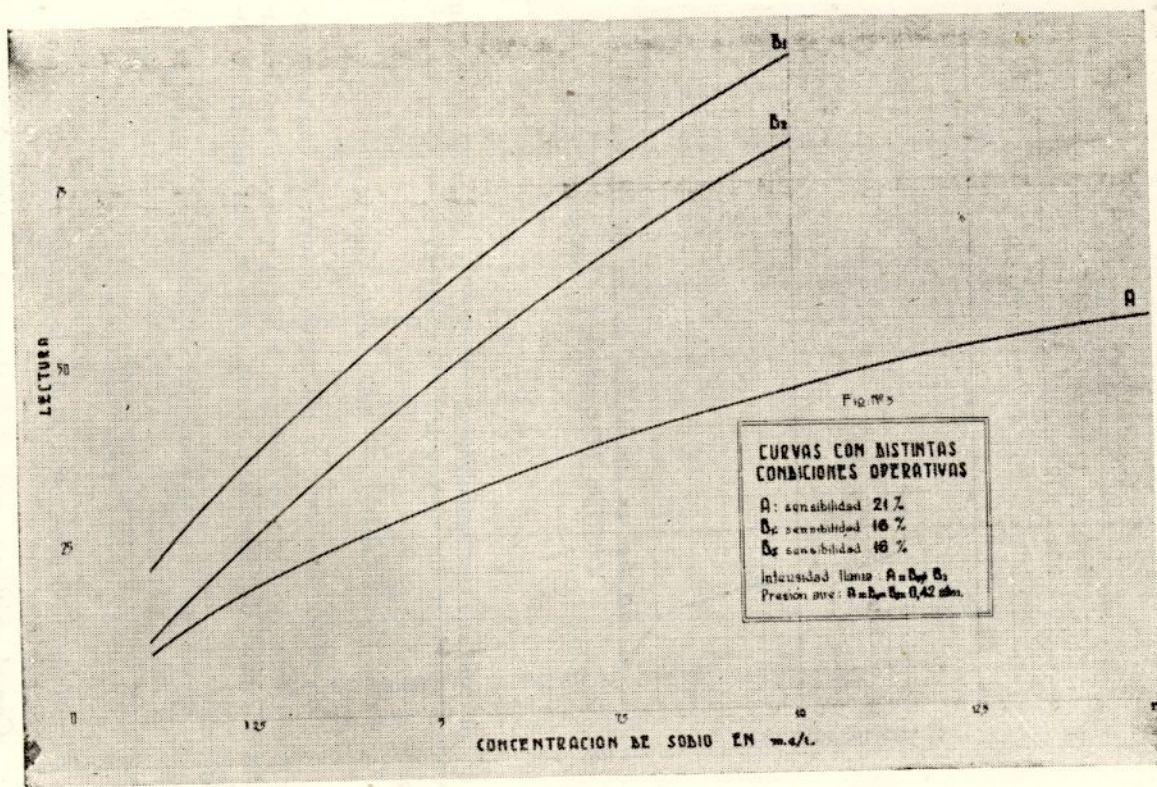
c) Tanto las rayas del sodio (5.890 y 5.896 A°) como las del calcio (6.182 y 6.203 A°) (2) están comprendidas dentro de la zona de máxima transmisibilidad.

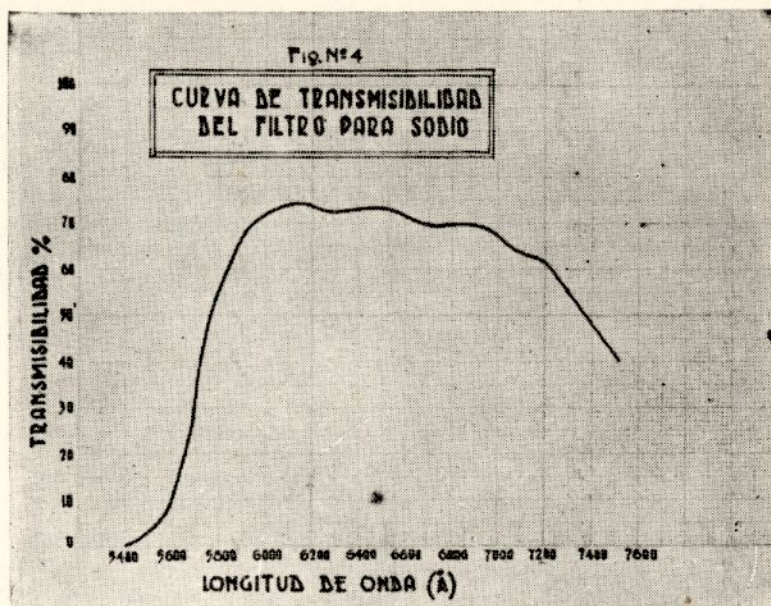
Por lo tanto, a pesar de que la intensidad relativa de las líneas de calcio es mucho menor que las de sodio, cantidades elevadas del metal alcalino térreo pueden inducir a errores por exceso.

d) De la comparación del filtro del aparato Crudo-Caamaño con el del fotómetro de llama Perkins-Elmer 18, de uso corriente en EE.UU. de Norte América para trabajos de rutina (3), surgen las siguientes consideraciones en favor de este último:

1°) La zona de máxima transmisibilidad es mucho más estrecha.

2°) Mientras que las líneas del sodio se encuentran en la zo-





na de máxima transmisibilidad, 95%, las de calcio se hallan comprendidas en los rangos del 5% y del 45%.

2 — Selectividad del aparato para sodio

Con filtro para sodio se realizaron lecturas de concentraciones crecientes de calcio, en ausencia de sodio, para dos sensibilidades diferentes del aparato. Los resultados se consignan en la tabla N° 1.

Del examen de estos resultados, se deduce que a partir de 50 m.e. de calcio por litro, su sola presencia, excluida la del sodio, puede dar lecturas apreciables e inducir a error.

3 — Magnitud de los errores por la interferencia de Calcio

Con el objeto de determinar los errores comisibles en la determinación de sodio con el aparato Crudo-Caamaño por la interferencia de calcio, se realizaron dos series de experiencias con dos cantidades básicas de sodio, 1 y 10 m.e./l, en presencia de diferen-

TABLA N° 1
SELECTIVIDAD DEL APARATO PARA SODIO EN PRESENCIA DE CALCIO

Concentración Calcio (Sodio ausente) me/l.	CONDICIONES DE OPERACION			
	Presión: 0,42 atm Sensibilidad: 16%		Presión: 0,42 atm Sensibilidad: 21%	
	Lectura	Lectura expresada en me/l. de Sodio (1)	Lectura	Lectura expresada en me/l. de Sodio (2)
10	1,0	0,2	1,0	0,08
50	5,0	0,6	7,5	0,66
100	10,5	1,12	15,0	1,34
200	21,0	2,8	31,0	2,80

- (1) DE ACUERDO A LA CURVA DE 0 A 50 me/l. DE SODIO
(2) DE ACUERDO A LA CURVA DE 0 A 10 me/l. DE SODIO

tes proporciones de calcio. De este modo se obtuvieron soluciones de valores crecientes de relación Calcio: Sodio, hasta llegar a 200:1.

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla N° 2 y de su examen se deduce lo siguiente:

a) La magnitud del error es directamente proporcional a la relación Calcio: Sodio.

b) Para una misma relación Calcio: Sodio, el error es tanto mayor cuanto más grande es la cantidad absoluta de calcio. Por lo tanto, es interesante tener en cuenta que diluyendo conve-

TABLA N° 2
**ERRORES EN LA DETERMINACION DE SODIO
 CON EL FOTOMETRO CUANDO-CARBAÑO POR INTERFERENCIA DE CALCIO**

SODIO P.P.m.	m.e./l.	CALCIO		RELACION Ca Na m.e./l.	LECTURAS PARA SENSIBILIDAD 21% PRESION: 0.42 atm	LECTURAS EXPRESA- DAS EN m.e./l. (x)	DIFERENCIA ABSOLUTA	ERRORES %
		P.P.m.	m.e./l.					
23	1	0	0	0:1	11,0	1,00	0,00	
		200	10	10:1	12,5	1,12	0,12	10,71
		1.000	50	50:1	20,5	1,04	0,84	45,65
		2.000	100	100:1	24,0	2,60	1,60	61,73
		4.000	200	200:1	45,5	4,52	3,32	76,85
230	10	0	0	0:10	49,0	10,00	0,00	
		200	10	1:1	50,5	10,80	0,80	7,41
		1.000	50	5:1	56,5	13,60	3,60	26,47
		2.000	100	10:1	62,5	17,50	7,50	42,85
		4.000	200	20:1	74,5	24,00	14,80	59,67

(x): CURVA DE 1 A 10 m.e./l. • LECTURA 1 m.e./l. = 11
 (xx): CURVA DE 10 A 50 m.e./l. • LECTURA 10 m.e./l. = 45.

nientemente la solución problema (a una concentración de sodio del orden de 1 m.e./l. o menos) se podría reducir el error debido a la interferencia de calcio a niveles inferiores al 10% cuando la relación Calcio:Sodio es de 10:1 o menos.

c) Cuando la relación Calcio:Sodio es mayor de 10:1 los errores son mayores a los normalmente tolerables, aún cuando el sodio no sobrepase una concentración de 1 m.e./l.

CORRECCION DE LA INFLUENCIA DEL CALCIO POR AJUSTE DE LOS RESULTADOS

1 Antecedentes

Seay, Attoe y Truog (3) mencionan en su trabajo que en el manual de instrucciones del fotómetro Perkins-Elmer Modelo 18, se sugiere deducir del sodio determinado 6 p.p.m. por cada 1.000 p.p.m. de calcio presente. Los mencionados autores encuentran experimentalmente que el error en el sodio determinado varía entre 8 y 11 p. p. m. por cada 1.000 p.p.m. de calcio presente, correspondiendo el aumento menor a las cantidades extremas: mínimas y máximas de calcio. Esto se debería al mejor ritmo de atomización por el aumento de viscosidad y de tensión superficial provocado por la mayor concentración salina.

2 — Datos experimentales

Para verificar la aplicabilidad de este método de corrección al aparato Crudo Caamaño, se estudió la influencia del calcio para dos concentraciones básicas de sodio, 23 y 230 p.p.m. respectivamente y los resultados están expresados en la tabla N° 3.

TABLA N°3

INFLUENCIA RELATIVA DEL CALCIO SOBRE LOS VALORES DE LECTURA EXPRESADOS EN SODIO

CONCENTRACION EN p.p.m.		SODIO DETERMINADO p.p.m.	EXCESO DE Na DETERMI- NADO POR CADA 1000 p.p.m. DE Ca AGREGADO p.p.m.	CONDICIONES DE OPERACION
Calcio	Sodio			
200	23	25,85	14,25	CURVA: 0-230 p.p.m. PRESION: 0,42 atm. SENSIB.: 21%
1.000	23	43,70	20,70	
2.000	23	65,10	21,50	
4.000	23	111,10	22,02	
200	230	246,10	80,50	CURVA: 0-230 p.p.m. PRESION: 0,42 atm. SENSIB.: 16%
1.000	230	308,20	78,20	
2.000	230	402,50	86,25	
4.000	230	546,25	79,06	

3 ° Discusión

Del examen de dicha tabla se deduce lo siguiente:

a) El error inducido por la presencia de calcio, referido a cada 1.000 p.p.m. de calcio, se mantiene dentro de un rango relativamente estrecho para diversas relaciones Calcio:Sodio, siempre que el sodio se mantenga constante y operando con una misma sensibilidad.

b) Para distintas concentraciones de sodio o con el aparato regulado a distintas sensibilidades varían grandemente los valores de corrección por presencia de calcio. Este hecho aparentemente no ha sido tenido en cuenta por Seay, et al. (3) los que no trabajaron más que con una concentración de sodio.

Quiere decir que, por lo menos con el aparato por nosotros ensayado, es imposible aplicar un coeficiente de corrección "standard" por influencia de calcio a los valores encontrados para sodio.

Para comprobar si conociendo la cantidad de calcio presente se podría restar de la lectura total del fotómetro la esperada para calcio a esa concentración y obtener así la neta correspondiente al sodio, se planteó la experiencia sumarizada en la tabla N° 4 en la cual se determinaron los valores de lectura para dos concentraciones básicas de sodio, luego para distintas relaciones calcio: sodio y las correspondientes a las mismas cantidades de calcio en ausencia de sodio. Del examen de los resultados obtenidos se puede apreciar que las lecturas de las soluciones de sodio más calcio no corresponden exactamente a la suma de los valores fotométricos de cada uno de estos iones en ausencia del otro. Es decir, que los valores de lectura de sodio y calcio no tienen carácter estrictamente aditivo. La influencia del calcio, en presencia de sodio aumenta los valores de lectura casi independientemente de la relación calcio: sodio y proporcionalmente a la cantidad absoluta de calcio.

Esta comprobación nos ha llevado a expresar el error en lectura con relación a una unidad de calcio, por ejemplo 1.000 p.p.m. y los resultados obtenidos se expresan en el cuadro N° 5.

Nuestra conclusión al respecto es de que conociendo previamente la cantidad de calcio presente en la solución, se podría llegar a establecer un coeficiente de corrección, no de los valores de concentración, como citan Seay y colaboradores (3) sino de los valores de lectura y sólo a través de ellos se obtendrían los valores corregidos de concentración.

Indudablemente este tipo de corrección a más del error experimental que involucra y que podría estar dentro de la tole-

rancia, requiere el conocimiento previo de la cantidad de calcio en la solución.

Esta circunstancia puede representar una desventaja cuando por la índole de la investigación no interese la determinación de calcio sino directamente la de sodio.

TABLA N° 4
CARACTER NO ESTRICTAMENTE ACTIVO
DE LOS VALORES DE LECTURA DE SODIO Y CALCIO

SODIO p.p.m	CALCIO p.p.m	LECTURA Sodio	LECTURA Calcio	Sodio + Calcio p.p.m.	LECTURA CALCULADA	LECTURA OBSERVADA	°O - °C	CONDICIONES DE OPERACION
23	--	11	--	--	--	--	--	PRESION: 0,42 atm.
--	200	--	1,0	23 + 200	12,0	12,5	0,5	SENSIB. 21%
--	1.000	--	7,5	23 + 1.000	16,5	20,5	2,0	
--	2.000	--	15,0	23 + 2.000	26,0	29,0	3,0	
--	4.000	--	31,0	23 + 4.000	42,0	45,5	3,5	
230	--	49	--	--	--	--	--	PRESION: 0,42 atm.
--	200	--	1,0	230 + 200	50,0	50,5	0,5	SENSIB. 16%
--	1.000	--	5,0	230 + 1.000	54,0	56,5	2,5	
--	2.000	--	10,5	230 + 2.000	59,5	62,5	3,0	
--	4.000	--	21,0	230 + 4.000	70,0	74,5	4,5	

TABLA N° 5

**INFLUENCIA RELATIVA DEL CALCIO EN PRESENCIA
DEL SODIO SOBRE LOS VALORES DE LECTURA**

SODIO	CALCIO	ERROR EN LEC- TURA ABSOLUTA	ERROR EN LECTURA PARA 1.000 p.p.m DE Ca AGREGADO	CONDICIONES DE OPERACION
p.p.m	p.p.m.			
23	---	---	---	PRESION: 0,42 atm SENSIB: 21%
--	200	1,5	7,5	
--	1.000	9,5	9,5	
--	2.000	18,0	9,0	
--	4.000	34,5	8,6	
230	---	---	---	PRESION: 0,42 atm SENSIB: 46%
--	200	1,5	7,5	
--	1.000	7,5	7,5	
--	2.000	13,5	6,75	
--	4.000	25,5	6,35	

ELIMINACION PREVIA DEL CALCIO

1 — Antecedentes

Con el objeto de evitar los inconvenientes de la interacción del calcio sin recurrir a correcciones de dudoso valor, como se discutió anteriormente, el camino más lógico parece ser la eliminación previa del calcio precipitándolo cuantitativamente y separándolo de la solución problema.

Buriel Martí y Ramírez Muños (4) citan que Lundergardh y Boratynsky (1938) por una parte y Obolenkaya (1941) por otra, aconsejan el empleo del oxalato de amonio para tratar la solución problema con esa finalidad. Seay et al (3) recomiendan el agregado del oxalato de amonio sólido a la muestra de tierra antes de su tratamiento con la solución extractora.

Este último temperamento merece de nuestra parte las siguientes críticas:

a) En los casos de suelos donde interese conocer el calcio in-

tercambiable y/o soluble, deberán efectuarse dos extracciones.

b) En los casos de suelos salinos, en donde el extracto a saturación está orientado en el deseo de conocer lo más cercanamente posible a las condiciones de campo los iones solubles, el agregado previo de oxalato de amonio provocará el parcial desalajo del sodio del complejo coloidal. Así determinado, el sodio corresponderá no solamente al que se encuentra al estado iónico en la solución del suelo sino al total (soluble más intercambiable).

c) Como consecuencia de lo explicado en los puntos precedentes, al no poder determinarse el calcio y el sodio soluble en el extracto a saturación, tampoco podrá calcularse el porcentaje de sodio intercambiable por el procedimiento de la "Relación de Adsorción de Sodio", tal como lo preconiza el Laboratorio Regional de Salinidad de Riverside (5).

d) Posibilidad de errores por coprecipitación y arrastre de parte del sodio por el precipitado de oxalato de calcio, tal como se verá más adelante.

2 — Procedimientos ensayados

a) Se precipitó el calcio en la solución problema con el método analítico corriente, llevando previamente con clorhídrico la reacción a ligeramente ácida al rojo de metilo, con las siguientes variantes:

I — Agregado del oxalato de amonio sobre la solución hirviente.

II — Agregado del oxalato de amonio sobre la solución fría.

Las lecturas se efectuaron, para cada uno de los procedimientos, sobre la solución decantada y sobre la solución filtrada. Los resultados se consignan en la tabla N° 6 A.

Como puede apreciarse a través del examen de los datos obtenidos, la precipitación del calcio por estos procedimientos ocasiona una pérdida de sodio por coprecipitación con el oxalato de calcio, circunstancia ya señalada por Kolthoff (6).

b) Se modificaron las condiciones de precipitación en el sentido de que el oxalato de calcio se vaya formando en un exceso de oxalato de amonio. A tal efecto se invirtió el orden del agregado de las soluciones, es decir: sobre el oxalato de amonio se agregó la solución problema. Se hicieron lecturas con las mismas variantes que las señaladas en el punto (a). O sea: precipitación en caliente y en frío y lecturas en el líquido sedimentado y filtrado. Alguno de los resultados se consignan en la tabla 6 B.

Como puede apreciarse, la última modificación ensayada ha resuelto con éxito el problema de la pérdida de sodio por copre-

TABLA N° 6
**INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE SEPARACION
 DEL CALCIO AL ESTADO DE OXALATO**

A - OXALATO DE AMONIO SOBRE SOLUCION PROBLEMA

CONCENTRACION DE LA SOLUCION PROBLEMA	EN CALIENTE		EN FRIO		SOLUCION TESTIGO 10 me/l. Na
	solucion decantada lecturas	solucion filtrada lecturas	solucion decantada lecturas	solucion filtrada lecturas	
10 me/l. Na y 200 me/l. Ca	43	48	38		51
	43	38	44	47	51
B - <u>SOLUCION PROBLEMA SOBRE OXALATO DE AMONIO</u>					
	45	45	45	43	45
	49	49	49	47	49

precipitación. No hubo diferencias entre las lecturas obtenidas en la precipitación en caliente, líquido claro por sedimentación y filtrado, y la del líquido de sedimentación de la precipitación en frío. Fueron algo inferiores al testigo las lecturas correspondientes al filtrado de la precipitación en frío. Para el procedimiento definitivo se adoptó la precipitación en caliente por ser más rápida la decantación y más fácil la filtración.

El exceso de oxalato de amonio no influye en la lectura; ésto se ratificó con soluciones puras de oxalato de amonio las que no difirieron en lectura a la del agua destilada. La única dificultad que puede presentarse, si no se diluye convenientemente, es que cuando se trabaja con soluciones muy concentradas de oxalato de amonio se producen obturaciones en los picos pulverizadores.

PROCEDIMIENTO NUEVO PROPUESTO

Para la determinación de sodio en extracto de suelos salinos y aguas de regadío con el fotómetro Crudo-Caamaño aconsejamos el siguiente procedimiento.

a) *Eliminación del calcio*

En un vaso de precipitación, forma alta, de 50 ml. se colo-

can 10 ml. de solución saturada de oxalato de amonio y se lleva a ebullición suave. Se mide en pipeta de doble enrase 20 ml. del agua de riego o extracto salino a analizar y se lo deja caer gota a gota sobre la solución hirviente de oxalato de amonio. Se deja en reposo hasta temperatura ambiente y se pasa todo, ayudándose con una piceta con agua destilada, a un matraz de 50 ml. de capacidad (no importa si queda algo de precipitado en las paredes del vasito, si éste ha sido repetidamente enjuagado con agua destilada). Se lleva a volumen y se homogeniza por inversión repetida. Se pasa parte del líquido turbio a un tubo de centrifuga de 20 a 25 ml. de capacidad y se somete a centrifugación durante 5 minutos a 2.000-2.500 R. P. M. Si no se posee centrifuga se puede dejar decantar espontáneamente, proceso que se cumple en forma rápida cuando la precipitación se hizo en las condiciones indicadas.

b) Determinación de la concentración aproximada de sodio

Siguiendo el "modus operandis" general aconsejado en el párrafo respectivo, se regula la llama del aparato de modo que la lectura de la solución testigo de 25 m.e./l., corresponda para una presión de aire de 0,42 atmósferas y una sensibilidad del 8% a una lectura lo más aproximadamente posible a 47. Estas condiciones se requieren para utilizar la curva de 1 a 100 m.e./l.

Se hace luego la lectura de la solución problema y con este dato se calcula su concentración en la curva correspondiente.

Si la concentración aproximada resultare mayor que las comprendidas en la curva utilizada se repite la operación con otra de mayor rango.

c) Determinación de la concentración exacta

Se diluye la solución problema con agua destilada en la proporción necesaria, para que la concentración final esté comprendida entre 0 y 1 m.e./l. Se pone el aparato en condiciones de funcionamiento para esa curva (presión 0,42 atm.; sensibilidad 98%, lectura 45, para una solución de 0,5 m.e./l) y se efectúa la lectura de la solución problema. Después de sumarle algebraicamente la desviación con respecto a la lectura base del testigo —45— y la conseguida para el mismo, se lleva este valor a la curva 0— 1,25 m.e./l (Fig. 2) y se obtiene el valor para la solución diluida, la que multiplicada por las diluciones efectuadas dará la concentración de sodio buscada.

4 — Comprobación experimental

Se prepararon soluciones que contenían 10 m.e./l. de sodio

y 200 de calcio una y 100 m.e. de sodio y 200 de calcio otra. Con cada una de ellas se hicieron dos series de ensayos por cuadruplicado aplicando el método propuesto para eliminar el calcio presente y luego se efectuaron las lecturas correspondientes que se adjuntan en tabla 7. Las soluciones testigos fueron objeto del mismo tratamiento que las con calcio, diluyéndose en todos los casos 10 veces la solución original durante el proceso de eliminación de este último catión.

Del examen de los resultados obtenidos se deduce que el pro-

TABLA N° 7
REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

ENSAYO N°	SOLUCION ORIGINAL		SOLUCION FINAL (x)	CONDICIONES DE OPERACION								
	CALCIO m.e./l.	SODIO m.e./l.		S: 45% P: 0,42 atm	S: 65% P: 0,42 atm	S: 14% P: 0,42 atm	S: 16% P: 0,42 atm	S: 16% P: 0,42 atm	S: 16% P: 0,42 atm			
TESTIGO												
1	200	10	1	49	53,5							
2	200	10	1	49	53							
3	200	10	1	49	53							
4	200	10	1	49	53,5							
TESTIGO												
1	200	100	10	49	53,5			45		49		49
2	200	100	10	49	53			45		49		49
3	200	100	10	49	53			45		49		49
4	200	100	10	49	53,5			45		49		49

(x) DESPUES DE LA ELIMINACION DEL CALCIO

cedimiento de eliminación de calcio propuesto es exacto y reproducible.

APLICACION DEL METODO

El procedimiento propuesto se aplicó a la determinación de sodio en 14 muestras de aguas y extractos de suelos salinos pro-

TABLA N° 8
AGUA Y EXTRACTOS SALINOS ANALIZADOS

MUESTRA N°	ANALISIS COMPLETOS EN MILIEQUIVALENTES POR LITRO									RESULTADOS COMPARATIVOS		
	CO ₃ ⁻	CO ₃ H ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺⁺ +K ⁺	SALES TOTALES	Ca/Na	SODIO METODO INDIRECTO	SODIO FOTOMETRO A LLAMA	DIFERENCIA %
1	--	1,00	1,40	22,30	22,95	0,35	1,40	24,7	16,39	1,40	1,35	3,57
2	--	3,40	6,00	7,80	10,00	1,40	5,80	17,2	1,72	5,80	5,70	1,72
3	--	4,00	7,20	10,0	12,35	1,90	6,95	21,2	1,77	6,95	6,50	6,47
4	--	1,40	6,00	34,20	28,25	1,10	12,25	41,6	2,30	12,25	12,28	0,24
5	--	2,60	7,00	36,00	29,55		16,05	45,6	1,84	16,05	16,38	2,05
6	--	1,40	8,00	37,00	29,15	1,05	16,20	46,4	1,80	16,20	16,25	0,31
7	--	3,40	13,80	42,00	29,80	3,15	24,25	59,2	1,23	24,15	22,81	5,94
8	0,20	3,30	24,00	33,90	34,25	1,55	25,60	61,4	1,34	25,60	25,15	1,76
9	--	3,40	9,40	41,40	20,20	6,25	27,75	54,2	0,73	27,75	24,57	11,46
10	--	3,60	27,40	47,30	16,20	12,00	50,10	78,3	0,32	50,10	52,00	3,79
11	--	3,60	34,80	58,00	30,00	9,85	50,55	96,4	0,53	50,55	56,16	0,60
12	--	2,70	47,00	38,20	23,45	22,00	62,45	107,9	0,37	62,45	59,67	4,43
13	--	34,40	78,80	1,60	1,35	3,60	109,65	114,8	0,01	109,65	105,30	3,95
14	0,20	1,40	287,20	48,00	72,60	22,00	242,20	336,8	0,30	242,20	237,0	2,06

cedentes de la región cuyana y que ya habían sido analizadas previamente (17).

En estos análisis el sodio ha sido encontrado por diferencia entre los aniones y cationes determinados.

Los resultados se consignan en la tabla N° 8 y de su examen surgen las siguientes consideraciones:

1 — Los valores de sodio determinados por fotómetro a llama concuerdan con los de los análisis previos y las diferencias encontradas oscilan entre 0,31 y 6,47 %, salvo un caso en que la diferencia se elevó a 11,46 %.

2 — Esta concordancia demuestra también que la presencia de iones tales como bicarbonato, sulfato y magnesio no interfieren en los valores de sodio determinados, por lo menos en las concentraciones en que suelen encontrarse en las aguas de riego y extractos de suelos salinos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se establecen las condiciones de funcionamiento del fotómetro a llama argentino "Crudo-Caamaño" para la determinación del contenido de sodio en aguas de riego y extracto de suelos salinos.

También se propone un método para la eliminación previa del calcio.

Primeramente se indican modificaciones al aparato tendientes a:

- a) Asegurar la regularidad en la presión de aire y gas.
- b) Mejorar el funcionamiento del dispositivo de sifonaje automático.
- c) Controlar cuantitativamente el grado de sensibilidad con que se opera.

Además se demuestra que existe paralelismo en las curvas que relacionan las concentraciones con las lecturas fotométricas aún cuando se varíe la intensidad de la llama, pero siempre que se mantenga constante el grado de sensibilidad. Y al contrario: que se producen divergencias en las referidas curvas cuando se opera a distinta sensibilidad a pesar de permanecer constante la intensidad de la llama.

Basada en estos principios se formula una técnica de determinación de sodio que los resultados experimentales confirman como conveniente.

Se demuestra experimentalmente la interferencia del ión cal-

cio en los valores de lectura, lo que se explica por las características del aparato.

Se hace un estudio crítico del método de la corrección de la influencia del calcio por ajuste de los resultados y se señalan los errores posibles de ser cometidos si se aplica tal como lo preconizan otros autores. Se indica asimismo, las posibilidades de ese método si las correcciones se hacen sobre los valores de lectura y no sobre los valores de concentración.

Se propone un procedimiento para la eliminación previa del ión interferente.

Este procedimiento está basado en la precipitación del calcio con oxalato de amonio en presencia de un exceso inicial de este último reactivo, con lo que se consigue evitar pérdidas de sodio por coprecipitación.

La aplicación de los procedimientos propuestos demuestran su bondad al conducir a resultados suficientemente exactos y reproducibles.

S U M M A R Y

In this paper we establish some modifications to the apparatus and its management in order to make the Argentine flame photometer Crudo-Caamaño suitable for the determination of sodium in irrigation waters and saline soils extracts.

To avoid the interference of calcium we propose a procedure for its previous elimination. This procedure is based in the precipitation of calcium oxalate in the presence of an initial excess of ammonium oxalate; in this way the coprecipitation of sodium is avoided.

The proposed method is enough accurate and reproducible.

Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit werden Veränderungen am Apparat und an seiner Handhabung vorgenommen, um den argentinischen "Crudo-Caamaño-Flammenphotometer" für die Bestimmung von Natrium im Bewässerungswasser und in Salzbödenextrakten anwendbar zu machen.

Um die Einwirkung des Calciums zu verhindern, wird ein Verfahren für dessen vorherige Elimination vorgeschlagen. Dieses Verfahren beruht auf den Niederschlag des Calciums als Calciumoxalat in Gegenwart eines anfänglichen Überschusses von Ammoniumoxalat; auf diese Weise wird ein Verlust des Natriums durch "Coprecipitation" gemieden.

Die vorgeschlagene Methode ist ausreichend exakt und wiederholbar.

LITERATURA CITADA

- (1) LABORATORIO CRUDO — CAAMAÑO Y CIA. S.R.L. — Manual de Procedimientos para el fotómetro de llama.
- (2) CHARLES D. HODGMAN (edit.) 1949 — Handbook of Chemistry and Physics. 31 st. edit. Chem. Rubber Publish Co. — Cleveland.
- (3) SEAY W. A., ATTOE O. J. and TRUOG E. 1951 — Elimination of Calcium interference in photometric determination of Sodium in soils and plants. Soil Sci. 71:83 - 90.
- (4) BURRIEL — MARTI F. Y RAMIREZ MUÑOZ J. 1955 — Fotometría de llama. Tomo I p. 83. Consej. Sup. Inv. Cient. Monografía Mod. 51 - Madrid.
- (5) U. S. SALINITY LABORATORY STAFF. 1954 — Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Agr. Handb. N° 60 - U. S. D. Agr.
- (6) KOLTHOFF I. M. y SANDELL E. B. 1947 — Tratado de Química Analítica General e Inorgánica (traduc. de la 2a. edit. inglesa por: Dr. Carlos E. Prelat) - Bs. As.
- (7) OLMOS F., AVELLANEDA M. y TRICONE S. — Análisis de aguas subterráneas y suelos salinos de Mendoza (inédito).

SUMMARY

In this paper we establish some modifications to the procedure and its management in order to make the detection of sodium in irrigation waters and saline soils extractable by sodium oxalate in the presence of an initial excess of calcium oxalate. The procedure is based on the precipitation of calcium oxalate in the presence of an initial excess of sodium oxalate in this way the coprecipitation of sodium is avoided.

The proposed method is simple, accurate and reproducible.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden Vorschläge im Hinblick auf die Handhabung vorgenommen, um den eigentlichen "Crudo-Camaño-Flammenphotometer" für die Bestimmung von Natrium im Bewässerungswasser und in Salzböden leichter anzuwenden zu machen.

Um die Einwirkung des Calciums zu verhindern, wird ein Überschuss an Natriumoxalat verwendet, um Calciumoxalat zu fällen, während gleichzeitig ein Überschuss an Natriumoxalat vorhanden ist, um die Bildung von Ammoniumoxalat zu verhindern. Auf diese Weise wird die Bildung von Natriumoxalat durch Coprecipitation von Calciumoxalat in Gegenwart von Natriumoxalat vermieden.

Der vorgeschlagene Methode ist einfach, genau und reproduzierbar.