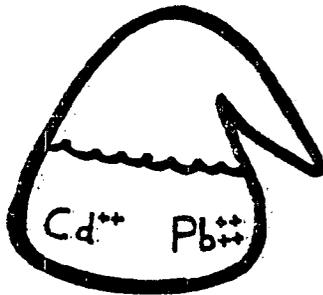


EMILIO HUGUET RAMIA

DETERMINACION DEL CADMIO Y PLOMO EN LAS AGUAS DE CONSUMO



Barcelona

1981

Edita: Seminario Pedro Mata.  
Departamento de Medicina Legal y Toxicología  
Universidad de Barcelona

C : Emilio Huguet Ramia

Depósito Legal: B-37435-1981

ISBN: 84-600-2488-1

Impreso. REPROSER S.L. Rosellón 136 Barcelona-

## PROLOGO

Con la mayor satisfacción y agradecimiento he aceptado la invitación del Profesor Doctor Jacinto Corbella, Catedrático de Medicina Legal y Toxicología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Barcelona, para que redactara unas notas a modo de prólogo de este Trabajo elaborado por el Dr. Emilio Huguet Ramia.

Refiriéndome a un análisis de la labor científica, que más que en su día, diría en sus años, ha desarrollado el Dr. Huguet sobre el tema

"DETERMINACION DEL CADMIO Y EL PLOMO EN LAS AGUAS DE CONSUMO"  
(aportaciones experimentales para su identificación y determinación)

estoy convencido de que es demostración de una fructífera dedicación para alcanzar finalmente, resultados valiosos y concluyentes.

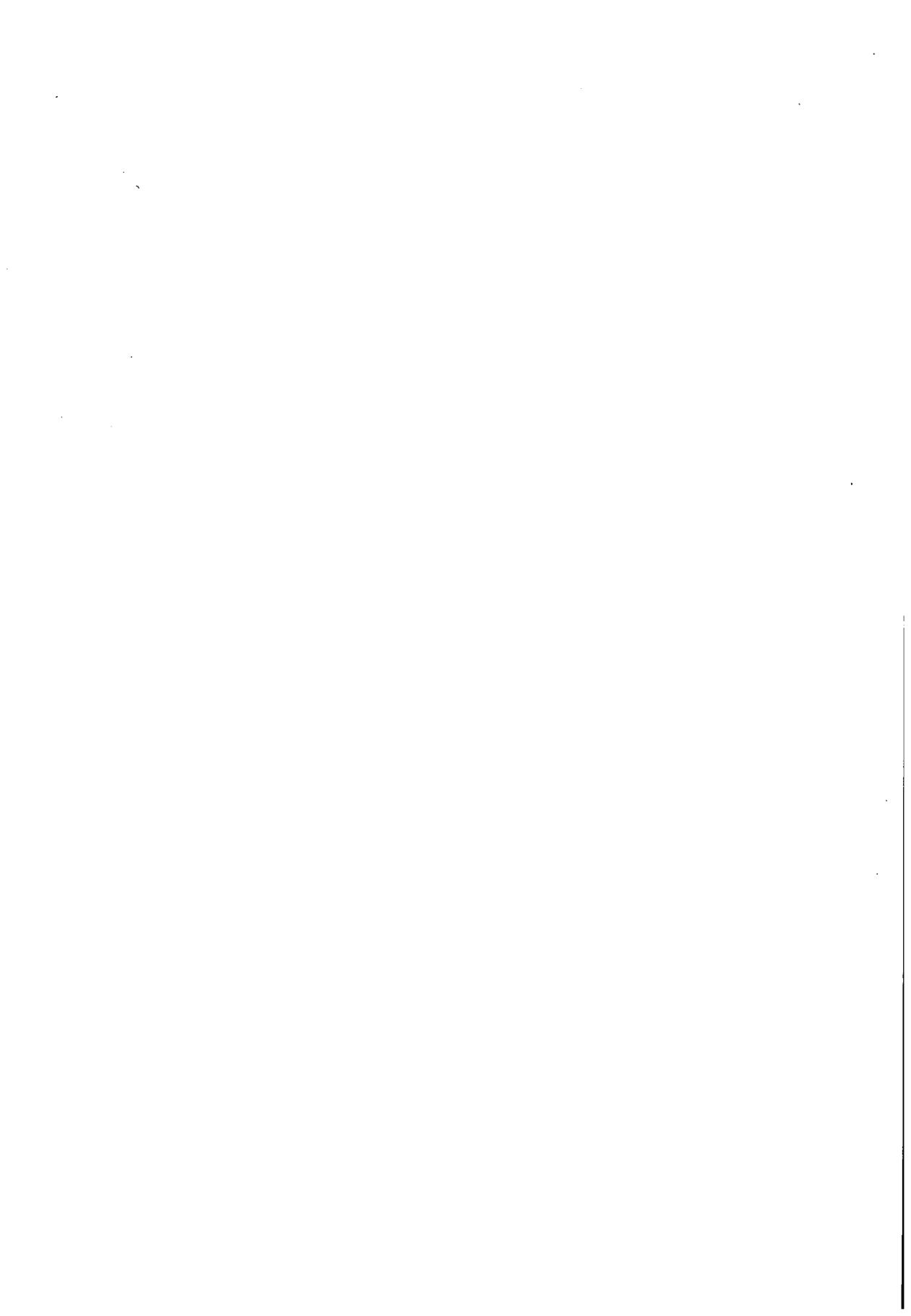
Estos trabajos tienen a mi entender un denominador común, pocas veces observable pero siempre de gran importancia en Toxicología:

La posibilidad de poder disponer en todo momento de pruebas gráficas de los resultados conseguidos.

Estas pruebas gráficas (microfotografías) que tanto en el caso del antranilato de cadmio como en el sulfato de plomo, son de una calidad y nitides que huelga destacar, en el apartado relativo a la precipitación de los sulfuros (tanto de cadmio como de plomo), tienen indudablemente la extraordinaria importancia al permitir el asilamiento y separación de los dos metales tóxicos del resto del problema, TENIENDO SIEMPRE LA POSIBILIDAD DE PASAR DE UNA A OTRA TECNICA (observación directa del color de los sulfuros u obtención de las microfotografías del antranilato de cadmio o del sulfato de plomo), con sólo disolver los sulfuros en ácido nítrico y derivar más tarde a las cristalizaciones referidas.

Sin más, reciban el Dr. Emilio Huguet Ramia y el Prof. Jacinto Corbella el testimonio de la mayor consideración y respeto de su buen amigo y compañero.

Dr. F. Casanovas Puig  
Prof. Adjunto de la Cátedra de  
Medicina Legal y Toxicología  
Facultad de Medicina de la  
Universidad de Barcelona.



## I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo científico encuadrado en el campo de la toxicología analítica, consta de dos partes bien definidas, tal como puede apreciarse fácilmente en el índice de materias: la parte bibliográfica y la parte experimental.

La primera ha sido posible gracias a las facilidades halladas en las diversas bibliotecas consultadas dependientes de la Universidad de Barcelona, las de centros científicos afines, (oficiales o privados), y sobre todo las de la Cátedra de Medicina Legal y Toxicología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Barcelona y la del Instituto Nacional de Toxicología, Departamento de Barcelona, todas ellas pertrechadas en libros y publicaciones especiales sobre el tema.

Por lo que hace referencia a la segunda, la labor experimental, debo manifestar mi agradecimiento a todos cuantos me prestaron ayuda y consejo, pero especialmente al Profesor Jacinto Corbella Corbella, Catedrático de Medicina Legal y Toxicología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Barcelona, al Doctor Alejo Bertrán Capella, Profesor Jefe del Instituto Nacional de Toxicología, Departamento de Barcelona y al Profesor Químico del mismo Doctor Francisco Casanovas Puig, al haberme permitido compartir sus laboratorios respectivos y haberme brindado la asistencia de todo tipo (material y científico) para que el presente trabajo llegase a buen fin.

Emilio Huguet Ramia



OBJETO DE ESTE TRABAJO

Los crecientes avances de la industria en los últimos decenios (años 1940 a 1970), han precisado de la utilización de múltiples elementos metálicos apenas utilizados hasta entonces, introduciéndolos en nuestro medio ambiente junto con sus derivados, donde han podido desarrollar sus efectos tóxicos por los caminos más diversos sobre animales y plantas.

El desarrollo paralelo que han sufrido la química analítica y las ciencias biológicas y médicas, ha permitido ir estudiando los efectos sobre los seres vivos que podían ejercer ciertos metales por encima de las concentraciones toleradas, mostrándose como más peligrosos aquellos con tendencia al almacenamiento en las estructuras vivas ante la incapacidad por parte de éstas en eliminarlos adecuadamente.

Aunque son varios los metales capaces de perturbar la vida de los seres vivos a pequeñísimas concentraciones, dos son los que más interés han recibido por nuestra parte para hacerlos protagonistas del presente estudio: el plomo, tóxico centenario pero sumamente utilizado como metal y asimismo muy utilizados sus compuestos como tendremos ocasión de ver más adelante, y el cadmio, mucho menos conocido en razón a sus posteriores descubrimiento y aplicaciones, pero que se ha mostrado desde el comienzo de su utilización como uno de los metales más tóxicos que existen.

Tres caminos son los principales a la hora de vehicular los metales hacia el organismo humano: el aire respirado, los alimentos ingeridos y las aguas de bebida. De acuerdo con nuestro quehacer diario y a efectos prácticos hemos considerado estas últimas como las más interesantes y más sugestivas de estudio desde el punto de vista toxicológico, y por tanto sobre ellas van a tratar nuestros trabajos de determinación e identificación del plomo y el cadmio. Hay que tener en cuenta no obstante, que las dificultades analíticas no son pequeñas ya que debido a la alta toxicidad de ambos metales sólo encontraremos concentraciones de algunos microgramos (millonésimas de gramo) por litro.

Es así que concretándonos en nuestro trabajo, presencia del plomo y el cadmio en el agua destinada al consumo humano, vemos como la O.M.S. (Organización Mundial de la Salud) y otros organismos de salud pública de países avanzados en la materia, han fijado unos límites máximos del contenido de plomo y cadmio en las aguas de consumo humano, límites que no deben ser superados en ningún caso so pena de caer en los consiguientes peligros de intoxicación. Estos límites, (que veremos con mayor detalle en el capítulo correspondiente), son según las normas de la O.M.S. para el plomo de 0.1 p.p.m. (partes por millón) que equivalen a 0.1 mg/l. y para el cadmio de 0.01 p.p.m. = 0.01 mg/l.

Hoy día gracias a los extraordinarios progresos de la técnica (muy especialmente de la física y la fisico-química) se dispone de aparatos y dispositivos muy sofisticados que permiten dos extremos muy importantes: sensibilidad suficiente para detectar en el agua algunos microgramos de plomo y cadmio por litro, y automatismo en su funcionamiento mediante dispositivos especiales que permiten realizar numerosas determinaciones diarias de una manera cómoda y rápida.

No obstante sus numerosas ventajas, presentan varios inconvenientes de orden práctico que empiezan por su alto coste de adquisición y mantenimiento, pues aunque son capaces de realizar una cantidad de análisis considerables en corto espacio de tiempo, precisan para ello de costosísimos accesorios de automatización, un equipo de personal especializado que mantenga aquellos complicados y delicados aparatos en servicio permanente, que junto con las inevitables e inoportunas averías, suben los costos de una manera - aparatosa complicando mucho su utilización. En el supuesto de que su funcionamiento no sea intensivo con múltiples determinaciones diarias durante todo el tiempo que dure el aparato, se corre el riesgo de no amortizarlo con lo que los costos por análisis pueden ser orbitarios. A todo ello se suma el envejecimiento del mismo, sobre todo de los complicados circuitos electrónicos que hacen perder sensibilidad y fiabilidad al aparato aun sin usarlo, complicado todo ello con la aparición de nuevos modelos más modernos y sofisticados que dejan anticuados e inservibles en algunos casos los modelos anteriores (a veces de menos de dos años) por dificultades en mantenerlos en servicio ante la escasez de las piezas percederas de los mismos.

Dicho cuanto antecede y sin ánimo de minusvalorar su gran eficacia en algunos laboratorios e industrias, creemos que son muchos casos en los que siendo precisa la investigación de metales a concentraciones muy pequeñas no sea ni posible ni recomendable la utilización de los mismos, y a la vez sea importante la rapidez en los análisis para no poder ser enviados a centros importantes que los posean. Es por ello que nosotros habitualmente adiestrados en la determinación de plomo y cadmio en aguas presuntamente potables, mediante la espectrofotometría de absorción atómica y firmemente conocedores de la bibliografía mundial sobre el tema, que al menos ha llegado o está llegando a nuestras manos constantemente, pensamos que quizá podríamos conseguir algunos nuevos caminos que utilizando técnicas más elementales, sencillas, que precisen poca utilización instrumental y que fueran posibles de llevar a cabo con los equipos más normales y corrientes en laboratorios de farmacéuticos, médicos y centros oficiales no excesivamente dotados.

Después de lo indicado decidimos como premisa lógicamente obligada la realización de una revisión bibliográfica de las técnicas más recomendadas durante los últimos años tanto para identificar como para determinar el plomo y el cadmio en las aguas, labor ésta que hemos realizado en el presente trabajo aunque sólo fuera a título enunciativo y al menos para dejar constancia de todo el material que ha pasado por nuestras manos y que ulteriormente nos sirva de apoyo para los caminos que hemos escogido en nuestra labor genuinamente experimental.

PARTE BIBLIOGRAFICA

a) Estado actual según la bibliografía

El resurgir industrial operado en los países más avanzados tras la segunda guerra mundial (1939-1945), provocó una transformación radical en los procedimientos de trabajo en lo que a metales pesados se refiere. Aumentando con mucho el poder de extracción de minerales gracias a la progresiva introducción de maquinaria y a la gran mecanización y modernización de la siderurgia, la utilización de metales empezó una carrera sin freno, mejorando su producción cada año, tanto las industrias metalúrgicas como las numerosísimas que se surtían con material procedente de las mismas.

Inevitablemente y como consecuencia de todo ello cantidades importantes de los metales más diversos fueron lanzados al medio ambiente, que había permanecido hasta entonces virgen de tales agresiones, de las formas más diversas (humos, vertidos, etc.), hasta el punto que era posible encontrarlos - en casi todo el entorno natural (suelo, aguas, aire, animales y plantas), si bien, como es lógico en cantidades muy pequeñas que caso de buscarse planteaban hace treinta años problemas analíticos importantes.

A pesar del peligro potencial de la presencia de metales en el medio ambiente, las necesidades sociales de la época no prestaron apenas atención al problema que podían originar para la salud humana, las aguas y alimentos contaminados, hasta la década de 1950 a 1960 en que se inician los estudios sobre la presencia de metales en el medio ambiente, que del estudio de algunos parámetros en su inicio (aire, aguas, suelo), éstos se han ido multiplicando hasta la actualidad como a continuación veremos.

AGUAS.

En 1958, se publicaron por primera vez las Normas Internacionales para el agua potable, bajo el patrocinio de la O.M.S., en las que figuraban aspectos físicos, químicos, bacteriológicos y radiológicos.

Desde entonces dichas normas han sido periódicamente revisadas por un comité de expertos a fin de adecuarlas a las necesidades actuales y a las técnicas modernas. La segunda edición apareció en 1965 y la tercera en 1972.

Ciñiéndonos al interés primario de nuestro estudio, vemos que dichas normas, a pesar de estar duplicadas, ya que existen las Normas Europeas y las Normas Internacionales, coinciden en lo que a cadmio y plomo se refiere, fijando idénticos límites máximos para ambos, en cada una de ellas.

Establecen para el cadmio que la concentración en las aguas potables no debe sobrepasar los 0.01 miligramos por litro o aproximadamente 0.0002 miliequivalentes por litro y para el plomo debe ser inferior a los 0.1 miligramos por litro aproximadamente 0.001 miliequivalentes. Las aguas que contengan concentraciones de ambos metales superiores a las indicadas deben considerarse por tanto como no potables desde el punto de vista químico y como consecuencia, no aptas para el consumo humano.

Si bien dichas normas son seguidas y aceptadas por casi todos los países, existen otros que debido a su gran preocupación por el problema ecológico y sanitario que supone la presencia de metales en las aguas, poseen instituciones específicas que emiten sus propias normas de acuerdo con sus circuns-

tancias particulares. Uno de ellos son los Estados Unidos, que se muestran en sus normas más exigentes en algunos elementos que las Normas Internacionales (O.M.S.), poseen legislación específica desde 1970 elaborada por los ecologistas y que puede costar grandes indemnizaciones a los contraventores de la misma.

Las normas U.S.A. (Public Health Service), permiten las concentraciones máximas en el agua potable, siguientes:

Pb	hasta	0.05 mg/l = 50 microgr./l.
Cd	hasta	0.01 mg/l = 10 microgr./l.

Canadá, otro de los países pioneros, instituyó en 1958, normas respecto a la polución de las aguas, reglamentándose en 1964 la calidad de las -- aguas superficiales y subterráneas, así como el control de las fuentes de polución. En 1970 se restringió notablemente la emisión y vertido de productos tóxicos.

Sus normas sobre aguas potables dan tres valores respecto a la presencia de sustancias tóxicas en el agua potable: recomendable (que sería la -- ideal), con valores prácticamente no detectables, aceptable, (límite en el -- que se detectaría la presencia de sustancias tóxicas, pero dentro de límites pequeñísimos) y admisible, que da los valores máximos que se pueden admitir para dichas sustancias. Para el cadmio y el plomo dichos valores son:

	<u>recomendable</u>	<u>aceptable</u>	<u>admisible</u>
Cadmio	no detectable	menos de 10 $\mu$ g/l	hasta 10 $\mu$ g/l
Plomo	no detectable	menos de 50 $\mu$ g/l	hasta 50 $\mu$ g/l

En el apartado de concentración recomendable, la expresión de no detección se refiere utilizando los "métodos normalizados para el análisis de -- aguas potables y residuales", publicado conjuntamente por la A.W.W.A. (American Water Works Association), la W.P.C.F. (Water Pollution Control Federation, Washington) y de la A.P.H.A. (American Public Health Association).

Además de los países citados anteriormente con normas específicas propias para el agua potable, existen muchos otros que poseen normas para la -- protección de las aguas y de los vertidos indiscriminados en las mismas.

#### REPUBLICA FEDERAL ALEMANA:

El ejemplo más claro está en la cuenca del Rhur, en la que existen la Rhurverband y la Rhurtalsperrenverein, entidades autónomas de derecho público.

En la primera se hallan reunidos las industrias y otros usuarios que lanzan aguas residuales por encima de un contingente fijado de antemano. El cumplimiento de las normas les incumbe a todos por lo que los gastos se distribuyen con arreglo a un baremo ordenado por la ley entre los pertenecientes a la asociación.

A la segunda pertenecen todos los consumidores de agua que captan más de treinta mil metros cúbicos al año en la cuenca del Rhur, contribuyendo a los gastos según el volumen de aguas utilizado.

**REPUBLICA DEMOCRATICA ALEMANA:**

Existe desde 1963 una ley que prevé diversas medidas para la protección de las aguas: prohibición de introducir ciertas materias de diversa naturaleza sin permiso de la autoridad competente, declaración de los vertidos cuando puedan influir el curso y calidad de las aguas subterráneas etc.

**BULGARIA:**

Desde 1965, existe un texto de protección contra la polución de las aguas dividiéndolas en cuatro categorías:

- 1ª aguas destinadas a la alimentación humana
- 2ª aguas destinadas a la alimentación animal
- 3ª aguas destinadas al riego y a la industria
- 4ª aguas sin objeto particular

**BELGICA:**

Existe una ley desde 1950, que tiene por objeto proteger al agua de la polución. En 1965 apareció un decreto ministerial fijando la lista de aditivos autorizados para el agua de bebida.

**CANADA:**

En 1958, se instituyó una contribución proporcional a la polución de las aguas residuales. En 1964, apareció una ley creando la "Regie des Eaux de Quebec", encargadas de controlar la calidad de las aguas de superficie y subterráneas, de determinar las causas de la polución y reglamentar todas las operaciones susceptibles de engendrar polución. En 1970, se negó el derecho a las industrias de deshacerse de sus productos tóxicos en el entorno circundante.

**DINAMARCA:**

Las leyes imponen obligaciones rigurosas a las nuevas industrias existiendo tribunales de "cursos de agua".

**ESTADOS UNIDOS:**

Existe en U.S.A. desde 1970 la carta anti-polución, elaborada por un grupo de ecologistas. Fija unas tasas especiales calculadas en función del coste social de la polución de la que las industrias son responsables y su contravención está sujeta a fuertes sanciones.

**FINLANDIA:**

Existe una ley de 1965, regulando los vertidos en aguas marinas de sustancias tóxicas y radioactivas y otra del mismo año para el agua de bebida, que contiene las prescripciones correspondientes.

**GRAN BRETAÑA:**

Las leyes de 1960 y 1963, tratan sobre la conservación de las fuentes de aguas y sobre los estuarios y zonas sometidas a marea. Sólo son aplicables a Inglaterra y País de Gales.

La ley de 1951 sobre la lucha contra la polución afecta también a Es-cocia.

La región londinense escapa a las leyes comunes y está sometida al Lon-don Government.

#### HUNGRIA:

Existe un servicio nacional del agua. Las aguas son clasificadas, para su estudio y vigilancia en:

- 1.- Aguas puras
- 2.- Aguas débilmente polucionadas
- 3.- Aguas polucionadas
- 4.- Aguas muy polucionadas

#### U.R.S.S.:

En virtud de una nueva ley, en vigor desde 1971, todas las fuentes -hidráulicas superficiales y subterráneas son objeto de medidas de protección contra la polución. Toda fábrica con una instalación de nuevo montaje, debe comportar obligatoriamente un sistema de depuración de aguas.

#### AIRE.

En el aire, la concentración de cadmio, suele ser muy pequeña, inferior a 0.01 microgramos por metro cúbico, es decir 0.00001 p.p.m. p/v, en la mayoría de las atmósferas sobre las que existen estudios, pudiendo encontrarse tasas altas en las proximidades de minas y fundiciones.

Para el plomo cambia algo el panorama por ser un tóxico urbano por excelencia ya que los motores de explosión de los automóviles consumen gasolinas con aditivos antidetonantes que contienen plomo en su molécula (plomo -tetraetilo y tetrametilo principalmente), en ocasiones hasta más de un gramo de plomo por litro de combustible, lo que explica fácilmente que en el -aire de las ciudades con tráfico urbano intenso, las tasas de plomo superen con mucho el microgramo por metro cúbico, teniendo en cuenta que el 70% del plomo es lanzado a la atmósfera.

#### ALIMENTOS.

Durante años se ha investigado la presencia del cadmio en los alimentos. Desde los estudios de SCHROEDER y BALASA, en 1961, hasta la actualidad, encontrándose los diversos grupos de investigadores de varios países (U.S.A., Alemania, Japón, Gran Bretaña, Canadá, etc.) con datos muy concordantes no sobrepasando generalmente el contenido en cadmio los 50 microgramos por kilogramo de peso húmedo. Los alimentos más analizados han sido: leche, patatas, tomates, azúcar, aceites, legumbres, cereales, etc.

El plomo se halla en mayor cantidad, como es lógico por su mayor distribución, rondando las 0.5 p.p.m. en algunos alimentos, si bien en la mayoría se sitúa alrededor de las 0.3 p.p.m., o sea 300 microgramos por kilogramo.

#### ANIMALES.

Son más recientes las experiencias sobre animales a fin de determinar

el cadmio y plomo contenido en los mismos. Las experiencias de LUCAS y cols. (1970), en peces demuestran que diecinueve especies de los Grandes Lagos poseen una tasa media de cadmio de 0.094 microgramos por gramo de peso húmedo. LOVETT y col. (1972), en un estudio sobre 406 peces de agua dulce, de 49 especies distintas, encuentran un promedio de 0.02 microgramos de cadmio por gramo de peso húmedo.

Existen asimismo estudios sobre el cadmio y el plomo en los vegetales y forrajes de zonas mineras (minas de plomo), que dan cifras más altas, HEMPHILL y cols. (1973).

También en plantas acuáticas (CERLEY, 1973), regiones industriales como Nordenham, (WAGNER y SIDDIKI, 1973), pájaros de zonas urbanas y rurales (GETZ y cols., 1977), cochinillas de la humedad (MARTIN y cols., 1976), demostrándose en todos ellos la tendencia de las estructuras vivas a la acumulación de ambos metales.

#### CICLO AMBIENTAL.

Ambos metales lanzados a la atmósfera, pueden ser inhalados por los animales y el hombre en forma de vapores o pequeñas partículas metálicas, de óxido o cualquier otro compuesto. Al sedimentar depositándose en el suelo -- (tierra) o agua (mar), así como sobre muchos vegetales que pueden ser utilizados como alimentos por los animales o el hombre. Parte del depósito del suelo y otros objetos sólidos son arrastrados por el agua de lluvia hacia las corrientes fluviales, que pueden contener ya algunas cantidades procedentes de vertidos, y cuya tasa nos dará el grado de contaminación de la cuenca del río, y que es un peligro potencial de intoxicación al utilizarse estas aguas para consumo en la mayoría de los casos.

Vemos por tanto, que los seres vivos pueden incorporar fácilmente ambos tóxicos por inhalación, ingestión de alimentos, aguas de bebida, depósito pasivo (vegetales), etc., debido a la gran difusión que ambos metales, en especial el plomo, presentan en el momento actual en nuestro medio ambiente, debiéndose considerar tanto el cadmio como el plomo, metales potencialmente tóxicos, de los que hay que esmerar al máximo los controles en todos los productos de consumo humano.

Es por todo ello que hemos dirigido nuestros estudios a la investigación analítica de ambos metales en las aguas a fin de poder aplicar el resultado obtenido para ejercer sobre las aguas de consumo el control toxicológico que corresponde a elementos con una toxicidad tan elevada.

## b) ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Ambos metales producen graves intoxicaciones, que resumiremos brevemente para comprender mejor la importancia de su estudio.

La intoxicación por cadmio es menos conocida pero más compleja que la del plomo, ya que es capaz de producir cuadros distintos según la vía de entrada en el organismo. Por otra parte, es unas diez veces más tóxico que el plomo.

La ingestión de 15 a 45 mg. de cadmio vehiculados por los alimentos, (vino o jugos de frutas guardados en recipientes cadmiados, frutos secos obtenidos en un tostador también cadmiado, etc.), producen un cuadro gastrointestinal agudo que cursa con trastornos gástricos, náuseas, vómitos, dolores cólicos abdominales, calambres, etc., que suelen ceder a las 48 horas sin secuelas. Suelen ser intoxicaciones masivas (colegios, cuarteles, etc.). La bibliografía mundial describe varios, desde el año 1948, en que se produjo una intoxicación masiva en Argel.

Mucho más peligrosa parece ser la intoxicación aguda debida a la inhalación de vapor de cadmio ( $Cd$  p.f. =  $320.99$  C.) y óxido de cadmio ( $O$   $Cd$ ), de las que igualmente hay descritos varios casos en la bibliografía. Quizá el más gráfico es la muerte de un bombero acaecida al inhalar vapores de cadmio, procedentes de las asas de un bidón lleno de aceite que ardía y que la víctima intentaba apagar. El cuadro cursa con alteraciones respiratorias (tos, disnea, dolores torácicos, hemoptisis, E.A.P.), nerviosas (cefalea, astenia, anorexia), digestivas (vómitos, diarreas), mucosas (sequedad de boca y faringe), circulatorias (hipertensión, congestión visceral generalizada). El cuadro es gravísimo, mortal en pocos días debido en última instancia al edema agudo de pulmón, en la mayoría de los casos registrados hasta el momento. A efectos de producir vapores son muy peligrosas las aleaciones del cadmio con el cobre, la plata, el níquel y el latón.

La intoxicación crónica, se produce en la mayoría de los casos por causas profesionales y se absorbe el cadmio por las tres vías principales (inhalación, ingestión y contacto: vías respiratoria, digestiva y cutánea). La enfermedad es cada vez más frecuente debido al progresivo uso del metal (ver capítulo correspondiente). Empieza con una afectación del estado general, con postración, astenia y un color amarillo terroso, si se examina al enfermo se le encuentra una ligera anemia y unas alteraciones respiratorias cuyos síntomas poco claros suelen ser clasificados de banales y son atribuidos a causas ajenas al cadmio: enfisema, esclerosis pulmonar, bronquitis crónica. El síndrome avanza y afecta al S.N.C., produciendo anosmia y parálisis. El enfermo se queja de dolores mal localizados que se atenúan con el reposo. La marcha se hace difícil, lenta, dolorosa y a pequeños pasos. El examen es negativo sin signos objetivos, pero la radiografía de las zonas afectas se observan fisuras y condensaciones óseas. Un signo característico es la presencia del diente amarillo cádmico, que presentan los afectos del síndrome que suelen haberlo adquirido por inhalación y que se debe a la formación de sulfuro de cadmio sobre el diente, no sobre la conjunción como el del plomo. Se debe a la aspiración del cadmio contenido en forma de vapor o polvo en el aire de la inspiración y realizar ésta por la boca. El cadmio queda detenido en la superficie del diente con la que choca y allí actúa el ácido sulfhídrico que siempre existe en la cavidad bucal debido a la fermentación alimentaria.

El cuadro es asimismo de instauración muy lenta e insidiosa y su desaparición total es muy difícil sobre todo en lo que se refiere a la afecta-

ción esquelética. De abandonarse a sí misma la evolución suele ser hacia la caquexia y debilidad extremas. La acción del cadmio sobre las estructuras vasculares durante largo tiempo puede dejar además una hipertensión permanente. El contacto con el metal para que el cuadro aparezca debe ser muy prolongado, pero las alteraciones biológicas son más precoces y pueden detectarse y prevenir su aparición con anterioridad.

No obstante su etiología profesional en nuestras latitudes, existe en el Japón cierta enfermedad reumática que responde al nombre de "itaitai", - en zonas endémicas, y que cursa con dolores esqueléticos, dificultades de la marcha, cifosis, fracturas, descalcificación, deformaciones óseas, proteinuria, glucosuria, hipertensión, etc. y que ataca preferentemente a mujeres - por encima de los 45 años. Dado su carácter endémico en ciertas cuencas mineras, los trabajos de diversos grupos de investigadores, durante los últimos 20 años parecen apuntar a una etiología tóxica por ingestión del cadmio procedente de las minas de cinc, cadmio y plomo, que vehiculado por las aguas de algunos ríos, que lo contienen varias veces por encima (0.06 mg/l.) de los límites que señalan las Normas Internacionales sobre aguas potables, se deposita en ciertos alimentos como las semillas de soja y sobre todo el arroz que lo llega a contener en las zonas endémicas hasta cerca de 1 micro-gramo por gramo y que constituye una pieza básica en la alimentación humana de -- aquellas zonas.

La existencia de dicha enfermedad a consecuencia de la ingestión repetida de pequeñas cantidades de cadmio vehiculadas por agua y alimentos nos da una idea exacta de los reales peligros de intoxicación que pueden amenazar a grandes colectividades humanas, que en zonas industriales y mineras - utilicen aguas de bebida que no sean sometidas a los análisis y comprobaciones necesarias para asegurar en todo caso su potabilidad desde el punto de vista químico. Igualmente se pone de manifiesto por tanto la necesidad de utilizar técnicas rápidas y seguras en el control de las mismas para soslayar los peligros de intoxicación que puedan existir.

El plomo produce dos tipos de intoxicación: la aguda, en la que se precisa una ingestión de aproximadamente 10 mg/Kg. (500-1000 mg.) y que cursa con un cuadro de alteraciones digestivas y del estado general que complicándose con una nefritis o hepatonefritis puede tener una evolución mortal - en pocos días. De sobrevivir la convalecencia es larga y dificultosa.

La forma crónica es la más importante, ya que, basta la entrada de - 0.5 mg/día de plomo para que el cuadro clínico se establezca. Sumado ello - a la facilidad de absorción por las tres vías principales (digestiva, respiratoria y cutánea), es fácilmente explicable la frecuencia de su aparición y el peligro de su manipulación e ingestión.

El cuadro clínico viene representado principalmente por una anemia hemolítica, microcitaria y regenerativa, con un 50-70% de hemoglobina y por debajo de los 3.5 millones de hematíes, que presentan del 1 al 10 por mil un - punteado basófilo característico.

Es también un signo típico la aparición del llamado ribete de Burton, que consiste en una franja grisáceo-pardusca que se establece a diferencia - del cadmio, en la conjunción de la encía y el diente y que se debe al sulfuro de plomo que se forma por la acción del ácido sulfhídrico procedente de - la fermentación alimentaria y el plomo allí existente.

En un 80% de afectos de intoxicación crónica por plomo o saturnismo, - aparecen los cólicos saturninos, que son cólicos secos, con dolor, vómitos

y obstrucciones, sin fiebre y que ceden a los 6-8 días del comienzo.

Un 15% sufre la parálisis del nervio radial, que suele ser reversible, pero que en ocasiones produce atrofiás musculares. El enfermo al principio no puede extender los dedos tercero y cuarto (mano en astas de toro) y más adelante ninguno (mano en cuello de cisne).

De proseguir la evolución se afecta el sistema nervioso central y aparece la encefalopatía saturnina, que en su forma convulsiva adquiere carácter de gravedad, acompañada de temblores, insomnio, cefaleas, aprosexia, etc. -- Ciertos trastornos vasculares que sufren los afectos de saturnismo parece que pueden también achacarse a la toxicidad directa que ejerce el plomo sobre ciertas estructuras del árbol vascular produciendo hipertensión, gangrenas localizadas y nefritis.

El cuadro es de lenta evolución y aún después de separarse o dejar de ingerir el tóxico, los síntomas permanecen durante meses, ya que su eliminación diaria es muy pequeña. Lo más grave es la encefalopatía que puede dejar secuelas, ya que el resto del cuadro clínico suele ceder lenta pero totalmente, no por ello sin haber incapacitado al individuo gravemente durante algún tiempo.

Debido al efecto acumulativo del cadmio y el plomo, capaces ambos de producir intoxicaciones crónicas, y su casi universal distribución, es importante asegurar que la ingestión de los mismos esté siempre dentro de límites que el organismo humano pueda eliminar sin acumulación para evitar así la aparición de fenómenos tóxicos.

El ingreso de ambos metales se realiza fundamentalmente por vía digestiva, con los alimentos y aguas de bebida, que los contienen en cantidades variables.

Las dosis máximas admisibles de ingreso diario, son para el cadmio y plomo 50 y 500 microgramos, respectivamente, (O.M.S.). Es difícil calcular la importancia que tienen los alimentos y las aguas separadamente en el aporte diario de ambos metales y mucho más los primeros que suelen ser muy variables según la dieta individual en calidad y cantidad. No obstante y en lo que a las aguas se refiere vemos que las Normas Internacionales sobre aguas potables (O.M.S.), nos dan valores de 10 microgramos por litro para el cadmio y 100 microgramos por litro para el plomo como contenidos máximos para que puedan ser consideradas potables desde el punto de vista químico. Tomando como consumo medio 1.5 litros diarios de agua, se ingresarían 15 microgramos de cadmio y 150 de plomo, que viene a ser un tercio de la dosis total admisible y que dejaría un margen de los dos tercios restantes para el posible aporte alimenticio, mucho más complejo y variado como veremos en la tabla siguiente, que refleja los estudios de Corneliussen (1970) y Duggan y Corneliussen (1972), sobre treinta muestras de 12 tipos de productos distintos, reflejando en la primera columna el número de ellos que superaba la centésima parte por millón de cadmio (0.01 p.p.m.), en peso húmedo del producto, y en la segunda el valor máximo expresado en microgramos por gramo (p.p.m.) de cada uno de los tipos de alimentos estudiados.

	1968 - 1969		1969 - 1970	
	nº 0.01	v. max.	nº 0.01	v.max
Derivados lácteos	10	0.09	9	0.01
Carnes, peces y aves	21	0.06	22	0.03

	<u>1968 - 1969</u>		<u>1969 - 1970</u>	
	<u>nº 0.01</u>	<u>v.max</u>	<u>nº 0.01</u>	<u>v.max.</u>
Cereales y granos	27	0.08	27	0.06
Vegetales (hojas y tallos)	27	0.08	28	0.14
Vegetales (legumbres)	16	0.03	10	0.04
Vegetales (raíces)	24	0.00	27	0.08
Frutos hortícolas	25	0.07	27	0.07
Frutos secos	15	0.38	10	0.07
Aceites, mantecas y mantequ.	27	0.13	28	0.04
Azúcar y aditamentos	18	0.07	27	0.04
Bebidas	9	0.04	9	0.04
Patatas	-	-	29	0.08

### c) CONSIDERACIONES FISICAS Y QUIMICAS SOBRE EL CADMIO Y EL PLOMO

El cadmio y el plomo son dos metales de amplia utilización por sus propiedades como tales y también por las de sus múltiples compuestos, lo que explica sobradamente su abundante reparto y presencia en el medio ambiente - (aire, aguas fluviales y marinas) y en los seres vivos, sobre todo peces y plantas.

#### C A D M I O

El cadmio es un metal blanco, con aspecto grisáceo y de blandura semejante al plomo, y un poco más ligero ya que su densidad es de 8.6. Su punto de fusión es muy bajo, al igual que el de ebullición (321 y 765°C. respectivamente), lo que le convierte en un metal muy volátil capaz de emitir vapores incluso por debajo de la temperatura que corresponde a su punto de fusión, o sea en estado sólido.

Es divalente, de número atómico 48 y peso atómico 112.41. Pertenece al grupo II, subgrupo b, período 5, del sistema periódico.

Poco alterable por acción del aire, arde en caliente dando humos pardos de óxido de cadmio. Se disuelve poco en los ácidos sulfúrico y clorhídrico, y bastante más en el nítrico.

Los elementos del grupo II b, (Zn, Cd y Hg), a pesar de ir situados en la zona de transición de la tabla periódica, no presentan ninguna característica de la misma y se comportan enteramente como metálicos sin presentar forma alotrópica alguna, pues al ser los elementos de cierre de cada serie, en ellos se aprecia por contraste la desaparición de tales características al complementarse el subnivel d. La anómala existencia de un estado monovalente en el mercurio, estado mercurioso, no indica propiedades de transición sino una estabilidad anormal del ión mercurioso (Hg-Hg)<sup>2+</sup>

Acompaña al cinc en la naturaleza, y es difícil separarlos del todo ya que aunque el cadmio es más volátil y destila el primero, son precisas dos o tres destilaciones para obtener una buena separación de los mismos. La primera porción condensada en las alargaderas de las retortas de destilación del cinc, recibe el nombre de cadmia porque en ella se encuentra siempre cadmio.

Tiene muchas aplicaciones industriales por sus especiales propiedades (bajo punto de fusión, resistencia al aire, etc.), que veremos con detalle más adelante y que han hecho que su utilización aumente mucho y por tanto su producción se haya multiplicado en los últimos años. Su primer productor son los Estados Unidos de América del Norte, pero es en el Japón donde se han puesto de manifiesto las especiales características tóxicas que a largo plazo puede producir el cadmio de hallarse presente en el medio ambiente por encima de ciertos límites de manera persistente.

El cadmio se utiliza bien sólo o bien en aleaciones, a las que se incorpora generalmente por su bajo punto de fusión. Los procesos de recubrimiento de metales, aceros y aleaciones, utilizan en algunas ocasiones el cadmio, con ventaja sobre los tradicionales cromado y níquelado, realizándose por tanto un cadmiado de los mismos.

Hay aleaciones especiales que lo utilizan con mucha frecuencia: con el cinc se usa en joyería para la soldadura de metales preciosos, con el cobre para ciertos tipos de cables eléctricos, la aleación de Wood: cadmio, -

plomo, estaño y bismuto, funde a 719c, por lo que encuentra gran aplicación en seguros de extintores que los disparan en presencia de calor; calderas, - fusibles muy precisos, etc. Con el níquel, el plomo, la plata y el aluminio, forma aleaciones de amplio uso para soldaduras industriales.

También se utiliza para la fabricación de baterías de níquel-cadmio, células fotoeléctricas, pilas, resistencias, lámparas de vapor de cadmio estabilizante de ciertos plásticos, etc.

Alguna de sus sales como por ejemplo el sulfuro, forma parte como pigmento de pinturas y colorantes amarillos.

Se utiliza asimismo para la fabricación de ciertos pesticidas agrícolas, así como ciertos fertilizantes que también lo contienen.

## P L O M O

El plomo es un metal pesado ( $d = 11.35 \text{ g/cm}^3$ ), dúctil, maleable, blando y con puntos de fusión y ebullición muy bajos (324.7 y 1725°C. respectivamente), propiedades estas que explican la antigüedad de su uso por lo fácil de su metalurgia. Es de un color gris azulado y con brillo metálico en estado puro, pero que por la acción del oxígeno del aire se empaña por una fina capa de óxido. Su estructura es fibrosa y cristaliza en pirámides tetragonales o en octaedros. Con el nombre de saturno lo conocían los alquimistas y del mismo derivan el de su intoxicación crónica, saturnismo, y los de alguna de sus sales administradas terapéuticamente (subacetato de plomo, sal de saturno).

Pertenece al grupo IV, subgrupo b, período 6 del sistema periódico. Al grupo IV b pertenecen asimismo el carbono, el silicio, el germanio y el estaño. El germanio marca la transición entre los no metales carbono y silicio en la parte superior del grupo y los metales estaño y plomo, encontrándose entre los elementos semiconductores muy empleados en la fabricación de transistores.

Los elementos de este grupo tienen cuatro electrones (dos s y dos p) en el nivel energético externo y la forma de adquirir una corteza de gas casi inerte con un mínimo consumo de energía es compartir electrones para formar cuatro enlaces covalentes. El plomo actúa como di y tetravalente y se le conocen en la actualidad hasta cuatro isótopos. En la serie electroquímica es más positivo que el estaño y menos que el cadmio.

Cuando el átomo utiliza únicamente los dos electrones p en la formación de un compuesto, los dos electrones s permanecen inertes formando una corteza de pseudohelio. Este efecto se conoce con el nombre de par inerte. Se observa claramente en la química del plomo cuyo estado divalente es más estable que el tetravalente.

La estabilidad relativa de los estados di y tetravalente del plomo es causa de importantes propiedades redox ya que al ser más estable el  $\text{Pb}^{2+}$ , los compuestos plúmbicos especialmente el óxido  $\text{PbO}_2$ , son agentes oxidantes por ser fácilmente reducibles a plumbosos.

Los compuestos tetravalentes de estos elementos por ejemplo los cloruros,  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{PbCl}_4$  son generalmente covalentes y parecidos a los de los primeros miembros del grupo. Estos cloruros, son volátiles, solubles en disolventes orgánicos y fácilmente hidrolizables en solución acuosa. Los compuestos divalentes son típicamente iónicos.

Se encuentra puro en la naturaleza, pero más frecuente es hallarlo combinado con el azufre formando sulfuro de plomo o galena, que es el principal compuesto utilizado para su obtención. Su distribución es universal, pues en pequeñas concentraciones aparece en todas partes. Las aguas de todos los océanos lo contienen a distintas profundidades en concentración variable, y parece que sólo es imputable a la polución industrial la presencia en la superficie de algunos de ellos en concentración mayor a la de las aguas profundas. En los sedimentos cuaternarios aparece ya plomo en cantidades apreciables y que por estudios isotópicos resultan ser depósitos debidos a la acción de los elementos naturales.

Forma aleaciones con todos los metales y es apreciado en ellas por actuar bajando el punto de fusión de las mismas sensiblemente. La aleación con

el cadmio, estaño, y bismuto o aleación de Wood, funde a 719c y sus aplicaciones han sido comentadas con anterioridad. También poseen un punto de fusión muy bajo las aleaciones del plomo con el cadmio, el cinc y el talio.

Se conoce y emplea desde muy antiguo ya que es muy abundante y su metalurgia y manipulación apenas tienen secretos.

Los antiguos grababan y escribían sobre tablas de plomo, en la Edad Media se utilizaba como techumbre, para trabar los sillares, guarnecer espejos, sujetar cristales, etc.

Sus principales países productores son: Estados Unidos, México, Australia, Canadá, Alemania, Birmania, Yugoslavia, Unión Soviética, Perú y España.

Es un metal muy útil por su ductilidad y maleabilidad y su resistencia a ciertos agentes y reactivos, se utiliza en cubiertas para techos, cañerías para agua y gas (prohibidas en algunos países), revestimiento de cámaras y vasijas contra los ácidos (antiguamente cámaras de plomo para obtener ácido sulfúrico), conductores de la electricidad como fusibles, ciertas soldaduras, balas, perdigones, metal de imprenta, baterías de acumuladores, etc.

Sus compuestos son muy utilizados sobre todo en pintura:

Protóxido	$O Pb$	(litargirio)	color amarillo rojizo
Oxido salino	$O_4 Pb_3$	(minio)	rojo
Carbonato	$Pb CO_3$	(cerusa)	blanco
Cloruro	$Pb Cl_2$	muy tóxico y prohibido	blanco
Oxicloruro	$Cl_2 PbOPb$		blanco
Cromato	$Pb CrO_4$		amarillo
Sulfato básico	$250_4 PbOPb$	(blanco de Mulhouse)	blanco

El nitrato  $NO_3 Pb$  es muy usado en tintorería y en la fabricación de fósforos.

El peróxido  $PbO_2$  se emplea como oxidante.

El sulfuro,  $SPb$ , es la galena, mineral muy abundante del que se extraen grandes cantidades de plomo.

El acetato neutro  $(CH_3-COO)_2 Pb$ , se usa para mordientes y para dar al aceite de linaza propiedades secantes.

El subacetato  $(Pb(CH_3-COO)_2)_3 \cdot 2PbO \cdot 2H_2O$ , o sal de saturno, muy empleada durante años en farmacia. Forma también sales orgánicas con radicales alquílicos. Dos ejemplos de ello son el plomo tetraetilo  $(C_2H_5)_4 Pb$  y el plomo tetrametilo  $(CH_3)_4 Pb$ , empleados como antidetonantes en carburantes de los motores de explosión y que son actualmente responsables de gran parte del plomo que se vierte a la atmósfera diariamente en la combustión de los mismos.

No debemos olvidar el arseniato de plomo,  $(As O_3)_4 Pb_3$ , muy empleado en agricultura como plaguicida pues une en su molécula la toxicidad del arsénico a la del plomo.

C A D M I O

Símbolo	Cd
Situación en el sistema periódico	Grupo II b
A (peso atómico)	112.41
Z (número atómico)	48
Estructura electrónica:	
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
Valencia	+ 2
D (densidad) $\text{kg}/\text{dm}^3$	8.65
P.F. (punto de fusión) $^{\circ}\text{C}$ .	320.9
P.E. (punto de ebullición) $^{\circ}\text{C}$ .	765
C.E. (calor específico) $\text{cal}/\text{gr}/^{\circ}\text{C}$	0.055
C.F. (calor de fusión) $\text{Kcal}/\text{at.gr}$	1.46
C.V. (calor de vaporización) $\text{Kcal}/\text{at.gr}$	23.9
Conductividad eléctrica $\text{microohms}^{-1}$	0.146
Conductividad térmica ( $\text{cal}/\text{cm}^2/\text{cm}/^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )	0.22

P L O M O

Símbolo	Pb
Situación en el sistema periódico	Grupo IV b
A (peso atómico)	207.19
Z (número atómico)	82
Estructura electrónica:	
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5d^{10} 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^2$
Valencia	+ 2 + 4
D (densidad) $kg/dm^3$	11.4
P.F. (punto de fusión) °c	327.4
P.E. (punto de ebullición) °c	1725
C.E. (calor específico) cal/ gr/°c	0.031
C.F. (calor de fusión) Kcal/at.gr	1.22
C.V. (calor de vaporización) Kcal/at.gr	42.4
Conductividad eléctrica microohms <sup>-1</sup>	0.046
Conductividad térmica (cal/cm <sup>2</sup> /cm/°c/s)	0.083

COMENTARIO A LA TABLA PERIODICA ADJUNTA

Nos hemos permitido incluir la tabla periódica adjunta con el doble propósito por un lado de dejar constancia clara de cual es la exacta posición del cadmio y el plomo en el sistema periódico y por tanto la relación entre estos dos elementos y los restantes de la tabla, y por otro, dado el especial diseño original nuestro, pueda apreciarse con la mayor claridad, - cuales son las estructuras electrónicas de los átomos del cadmio y del plomo, elementos que por pertenecer el cadmio al grupo II b, le corresponde la estructura electrónica expuesta en páginas anteriores al igual que al plomo por pertenecer al grupo IV b, le corresponde la suya propia, expuesta igualmente en páginas anteriores.

Aún cuando no ha sido nuestro propósito incluir en este trabajo detalles accesorios, si lo ha sido el ser conscientes del nivel científico que en nuestra modesta opinión debíamos dar al mismo. Llegando a la conclusión que con la simple exposición esquemática de las dos estructuras electrónicas de los dos metales estudiados desde el punto de vista toxicológico, que darían lógicamente explicados y justificados sus comportamientos en las diferentes reacciones estudiadas.

#### d) IDENTIFICACION Y DETERMINACION DEL CADMIO Y DEL PLOMO EN EL AGUA

Hasta la actualidad, muchos son los procedimientos empleados para la identificación y determinación del cadmio y el plomo en el agua, que se hallan descritos en la vasta bibliografía consultada sobre el tema.

Para una mejor visión de conjunto, los resumiremos de acuerdo con la siguiente clasificación:

- 1.- Métodos colorimétricos
- 2.- Métodos gravimétricos
- 3.- Métodos volumétricos
- 4.- Métodos especiales en papel
- 5.- Reacciones a la gota
- 6.- Métodos espectrofotométricos
  - espectrofotometría de absorción atómica
  - espectrofotometría de absorción molecular
- 7.- Procedimientos espectroscópicos
- 8.- Métodos polarográficos

Tal como puede apreciarse, figuran las técnicas más aconsejables, desde las basadas en las reacciones colorimétricas realizables con pocos medios instrumentales, hasta la compleja y sofisticada instrumentación electrónica moderna, existe toda una gama de posibilidades operatorias.

#### METODOS COLORIMETRICOS

Son métodos clásicos, en la actualidad prácticamente en desuso por su poca sensibilidad en lo que a análisis de metales se refiere, que se basan en la intensidad del color que toman ciertos reactivos específicos en presencia de determinados metales, en nuestro caso cadmio y plomo.

Dicha intensidad de color determinado, puede valorarse macroscópicamente comparándola con la que toman soluciones conocidas en cuanto a la concentración del metal a investigar, pero repetimos, su sensibilidad es reducida y por tanto poco recomendable.

La utilización de fotocolorímetros permite aumentar su campo de aplicación al poderse mediante sistemas de filtros y detectores electrónicos mejorar mucho la sensibilidad de las determinaciones que se logran a simple vista. No obstante no pueden compararse con los métodos espectrofotométricos actuales que utilizan en muchas ocasiones los principios y reactivos de los antiguos métodos colorimétricos, como sucede con el empleo de la diti-zona (difeniltiocarbazona), método muy practicado en la actualidad, para la determinación del cadmio y del plomo por espectrofotometría de absorción molecular y espectrofotometría de absorción atómica.

#### METODOS GRAVIMETRICOS

Como ya es sabido se fundan en la obtención de compuestos de los metales cadmio y plomo, insolubles, y que luego se separan, ordinariamente de una solución acuosa pasando a continuación a su desecación y pesada.

Por lo que hace referencia a las determinaciones gravimétricas en el caso que nos ocupa (cadmio y plomo), en ensayos previos de orientación he-

mos puesto en práctica la técnica de utilizar exclusivamente la centrifuga, técnica que permite operar prácticamente sin pérdida alguna de precipitado y por tanto, es de resultados superiores a los métodos antiguos de separación del precipitado, bien sea en papel de filtro, para análisis, bien sea en un crisol de fondo filtrante a base de vidrio aglomerado.

Operando por centrifugación se consiguen las siguientes ventajas:

1.- Después de centrifugar a 5.000 r.p.m., el tiempo necesario para conseguir la separación completa del precipitado en el fondo o en la pared del tubo, (según si se utiliza un modelo de centrifuga con los tubos en posición horizontal o en ángulo de 45 grados), es muy sencillo y seguro poder separar por decantación con un sifón capilar o mediante una pipeta pasteur, el líquido sobrenadante.

2.- A continuación puede lavarse el precipitado con agua destilada si es necesario y finalmente, una vez decantada el agua de lavado, se deseca el contenido del tubo, colocándolo en la estufa a la temperatura que más convenga, ordinariamente a un máximo de 60°C.

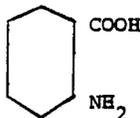
3.- Operando a escala macro o semi-micro, se pueden conseguir buenos resultados utilizando las balanzas de precisión normales en los laboratorios.

4.- Por otra parte el hecho de seguir la técnica referida de la precipitación y centrifugación, es posible llevar a cabo 6 u 8 determinaciones simultáneas y más tarde poder calcular los promedios de pesos obtenidos, sistema que faculta alcanzar una precisión bastante aceptable.

Siguiendo esta técnica, encontramos en la bibliografía, varias referencias de los procedimientos más usados en gravimetría, tanto para el cadmio como para el plomo.

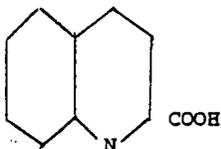
#### CADMIO

ACIDO 2-AMINO-BENZOICO (ácido antranílico)



Se utiliza como reactivo en solución acuosa al 3%, para la precipitación de algunos metales, entre ellos el cadmio, con el que forma cristales bien definidos que pueden ser pesados luego.

ACIDO QUINALBICO

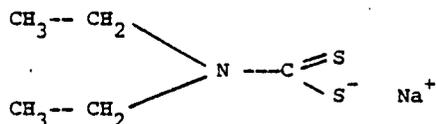


Da un precipitado con el cadmio que puede pesarse después de seco a 125°C. Tiene el inconveniente de que la precipitación del cadmio es interferida por la de otros metales. Se utiliza en solución acuosa al 3.3%. Permite separar el cadmio del cobre.



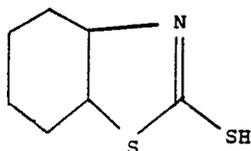
PLOMO

## DIETILDITIOCARBAMATO SODICO



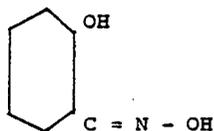
Muchos elementos forman complejos con esta sustancia (Na DDTC) solubles en disolventes orgánicos. Precipita al plomo.

## 2 - MERCAPTO BENZOTIAZOL



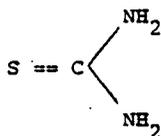
Da precipitado con el plomo, pero lo inhiben varios metales.

## SALICILALDOXIMA



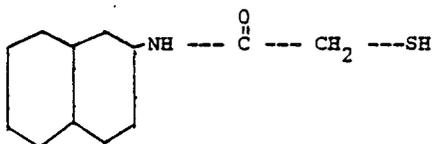
Se utiliza en la determinación gravimétrica del plomo.

## TIOUREA



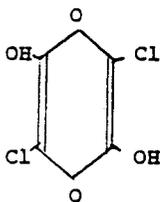
Sirve para la identificación cualitativa del plomo

## TIOANILIDA



Da un precipitado amarillo pálido con el plomo, que se puede pesar. Interfieren varios metales.

## ACIDO CLORANILICO



Tiene la propiedad de separar el plomo de otros metales. Se utiliza - para la determinación cuantitativa del mismo.

## IDENTIFICACION DEL PLOMO POR PRECIPITACION CRISTALINA Y OBSERVACION MICROSCOPICA DEL SULFATO DE PLOMO.

En los tratados clásicos de análisis químico se reseña, que la determinación gravimétrica del plomo al estado de sulfato, es el método analítico más exacto que se conoce para aquel elemento.

La razón es muy sencilla toda vez que a la temperatura ordinaria una parte de sulfato de plomo se disuelve en 23.809 partes de agua, y esta solubilidad es todavía más pequeña en presencia de ácido sulfúrico libre, y además, es completamente insoluble en etanol.

Debemos observar que el sulfato de plomo no obstante su destacada insolubilidad en el agua, es relativamente soluble en ácido sulfúrico concentrado, de manera que 100 gr. de ácido sulfúrico al 98.11% disuelven 0.54 grs. de sulfato de plomo, y 100 grs. de ácido sulfúrico al 98.84 %, disuelven -- 1.24 grs. de sulfato de plomo, y 100 grs. al 105.05 %, es decir, ácido sulfúrico fumante con un contenido del 15 % de anhídrido sulfúrico, disuelve hasta 8.24 grs., de sulfato de plomo.

Queremos decir con ello que las condiciones acabadas de referir, de solubilidad del sulfato de plomo relativamente elevadas en los ácidos sulfúricos concentrados y en el ácido sulfúrico fumante, tienen un significado práctico evidente, pero si nos referimos a las condiciones normales de trabajo - en las determinaciones gravimétricas o de identificación micrográfica de los cristales de sulfato de plomo a pequeña concentración tanto de plomo como de ácido sulfúrico libre, es cuando se pone más de manifiesto como hemos indicado más arriba, el efecto insolubilizante por la presencia del ión común, - es decir, que la solubilidad del sulfato de plomo en el agua a concentraciones del orden de algunas p.p.m., es inferior en presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico libre, que sin ella.

Visto como acabamos de indicar que el sulfato de plomo, por su insolubilidad en el agua permite la determinación gravimétrica del plomo al estado de sulfato, decidimos investigar la identificación de pequeñas cantidades de plomo al estado de sulfato pero por identificación micrográfica.

Como puede apreciarse, en la parte experimental, los resultados prácticos que conseguimos, confirmaron nuestras presunciones toda vez que operando en condiciones precisas hemos podido identificar micrográficamente los cristales característicos de sulfato de plomo alcanzándose inclusive a concentraciones inferiores a 10 p.p.m.

Debemos observar que los cristales de sulfato de plomo no son fluorescentes, por cuyo motivo ha sido innecesario obtener microfotografías con luz U.V.

METODOS VOLUMETRICOS

A título meramente recordatorio indicaremos que en este apartado nos referimos a aquellos métodos en los que sobre la solución que contiene el metal a determinar se vierte un reactivo, cuya cantidad se lleva a cabo por medición lo más exactamente posible de su volumen.

Actualmente es posible utilizar además de las clásicas buretas graduadas en mililitros y décimas de mililitro, las denominadas microburetas, con tipos muy variados y con sensibilidades elevadísimas pudiendo recurrirse también al empleo de las micropipetas que facultan con relativa comodidad y precisión la adición de un microlitro.

En los métodos volumétricos, como es lógico siempre se utiliza algún dispositivo para conocer con la mayor precisión posible el punto exacto que indica el final de la adición del reactivo valorado.

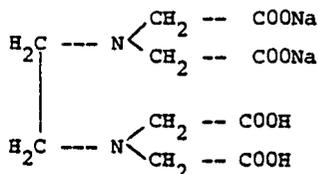
En este sentido se pueden utilizar sistemas de gran exactitud y con muy variado fundamento básico:

- empleo de indicadores coloreados, cuyo matiz cambia a un pH determinado.
- determinación del pH por vía electrónica.
- conductimetría simple.
- valoración espectrofotométrica de los cambios de color.

CADMIO

El ácido 2-aminobenzoico (ya citado anteriormente por utilizarse en gravimetría) permite también determinaciones titrimétricas.

La 8 - hidroxiquinoleína, faculta asimismo determinaciones gravimétricas y titrimétricas

PLOMO

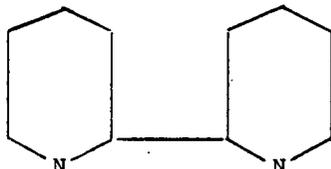
La sal disódica del ácido etilen-dinitril-tetracético (titriplex III), permite el análisis titrimétrico del plomo.

La tíoanilida, citada con anterioridad en los procedimientos gravimétricos, permite asimismo determinaciones volumétricas por iodometría, recordando aquí que la iodometría es uno de los procedimientos más exactos en el campo de las volumetrías directas.

## REACCIONES ESPECIFICAS EN PAPEL

## CADMIO

2-2 BIPYRIDINA



Es muy sensible y da una coloración roja característica sobre papel - de filtro, con una sensibilidad de 0.05 microgramos de cadmio, en solución de 1 p.p.m.

CADMIO Y PLOMO

Otra posibilidad para detectar y separar con gran precisión el cadmio  $2+$  y el plomo  $2+$  es por cromatografía, tanto en papel como en capa fina.

En este sentido en la bibliografía más reciente encontramos técnicas - muy precisas que permiten identificar y separar elementos como el plomo, cobre, bismuto, cadmio y mercurio.

En el caso de nuestro trabajo debemos destacar como se detalla en la tabla adjunta, que los valores del  $R_f$ , tanto en capa fina como en papel para el cadmio  $2+$  y el plomo  $2+$  están extraordinariamente distanciados, de manera que empleando como disolvente de elución el etanol/ácido clorhídrico 5 M, se obtiene para el plomo un  $R_f$  de 0.12 a 0.16, mientras que para el cadmio se alcanzan cifras de 0.79 a 1, que prácticamente son el máximo.

Valores de  $R_f$  de diferentes cationes de los grupos I b (Cu), II b -- (Cd y Hg), IV b (Pb) y V b (Bi).

CATION (X)	I	II	A color	B	III	IV	V
Pb $^{2+}$	0.16	0.12	negro	---	0.25	0.00	0.38
Cu $^{2+}$	0.47	0.40	pardo	rojo pardo	0.16	0.06	0.23
Bi $^{3+}$	0.94	0.75	pardo	rojo	0.68	0.38	0.60
Cd $^{2+}$	1	0.79	amarillo	rojo	0.83	0.61	0.66
Hg $^{2+}$	1	0.84	negro	rojo	0.95	0.71	0.86

(x) aplicados en forma de nitrato 0.25 N

## Detección:

- A) con solución 0,5 - 1% de sulfuro sódico en agua  
(se observa el color y la fluorescencia)
- B) con solución 0.05% de ditizona en cloroformo  
(se observa el color)

## Revelados:

- I Etanol - Acido clorhídrico 5M (9:1)
- II El mismo que en I

- III Celulosa/n-butanol 3M-ClH (5:1)
- IV Celulosa/n-butanol/cloroformo 6M ClH (B:1:1)
- V Gel de sílice/n-butanol 1.5 M ClH/metiletilcetona (75:15:2).

En consecuencia podemos afirmar que en el supuesto de disponer de esta técnica con los elementos, aparatos, y accesorios pertinentes, es posible - alcanzar con relativa facilidad, pero con una completa seguridad, la identificación y separación del cadmio y el plomo.

Trabajando con nanocromatografía en capa fina y con silicagel tipo 60, con un diámetro medio de poro de 6 manómetros y una superficie específica de 500 mm<sup>2</sup>/gr. y un volumen específico de poros de 0.75 ml/gr. y empleando microcapilares de 0.75 microlitros o de 2 microlitros, se deduce que este sistema permite operar con 0.01 microgramos de cadmio o plomo.

## IDENTIFICACION DEL CADMIO AL ESTADO DE SULFURO.

Otra de las posibilidades más recientes para la identificación y cuantificación del cadmio es su precipitación al estado de sulfuro (SCd) toda vez que este compuesto en soluciones neutras, tanto en frío como en caliente, precipita con un color amarillo claro.

En soluciones frías y relativamente ácidas, (con un contenido de ácido sulfúrico de 2 a 10 ml, por 100 ml. de agua) precipita también el sulfuro de cadmio con su típico color amarillo pero que adquiere pronto un tono más anaranjado.

Según indica la bibliografía este sulfuro de cadmio, contiene cantidades variables de  $\text{Cl}_2\text{Cd}_2\text{S}$  (clorosulfuro de cadmio),  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_5$ , (sulfato de cadmio sulfurado).

El sulfuro de cadmio es insoluble en las disoluciones de sulfuros alcalinos (lo que le diferencia del arsénico), es soluble en ácido nítrico diluido y caliente, en ácido sulfúrico hirviendo (1:5), hechos que le diferencian del cobre y sobre todo fácilmente soluble en  $\text{ClH}$ , como consecuencia de la -- formación de complejos.

Hemos reseñado estas propiedades generales del sulfuro de cadmio, toda vez que es indispensable conocerlas, máxime al utilizar el sulfuro de cadmio para identificar este elemento.

Para la realización práctica de la precipitación del sulfuro de cadmio, utilizamos tal como se detalla en la parte experimental una disolución de nitrato de cadmio y otra solución acuosa saturada de sulfuro sódico (al 20% aproximadamente).

Según los datos que constan en la bibliografía, en reacciones a la gota se pueden apreciar hasta un mínimo de 100 p.p.m. de cadmio.

Nosotros hemos creído más conveniente llevar a cabo la precipitación del sulfuro de cadmio en el seno del papel de filtro, recortado previamente en trozos de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie, es decir en recuadros de 1 cm. de lado.

## IDENTIFICACION DEL PLOMO AL ESTADO DE SULFURO.

Lo mismo que hemos indicado para el cadmio metal podemos decir para el plomo metal que como el cadmio da lugar a la precipitación de sulfuro con características peculiares. Las sales de plomo, tanto en medio débilmente ácido como en medio alcalino, dan lugar a la precipitación del sulfuro de plomo de color negro. Este sulfuro es soluble en ácido nítrico 2 N a ebullición, dando lugar a la formación de nitrato de plomo y precipitación de azufre.

El sulfuro de plomo es también soluble en ácido clorhídrico concentrado, como consecuencia de la formación de un complejo análogo al que forma con el ión iodo.

En consecuencia es muy importante destacar (y este hecho tiene gran importancia en la determinación del plomo en las aguas de consumo) que en las disoluciones débilmente ácidas, la precipitación del sulfuro de plomo pierde gran sensibilidad en presencia de una gran cantidad de cloruros; en este caso, destacamos la necesidad, que reseñamos en otra parte de este trabajo de eliminar al máximo el cloruro sódico que eventualmente puede existir en el agua a analizar.

Como en el caso del cadmio, hemos indicado aquí las propiedades más importantes del sulfuro de plomo, destacando al mismo tiempo que su precipitación la hemos realizado también en el seno de recuadros de papel.

De los datos obtenidos de la bibliografía, el límite mínimo a alcanzar en reacciones de precipitación a la gota del plomo al estado de sulfuro, es de 200 p.p.m., límite que al operar nosotros en los referidos recuadros de papel hemos extendido hasta la dilución de 0.1 p.p.m., vecina de la que con relativa regularidad puede detectarse con el espectrofotómetro de absorción atómica por aspiración directa a la llama.

## REACCIONES A LA GOTA

Existen numerosas sustancias susceptibles de experimentar modificaciones ante la presencia de pequeñísimas cantidades de cadmio y plomo y aptas - por tanto de ser utilizadas como reactivos por el procedimiento conocido como reacciones a la gota, que consiste en mezclar una pequeña cantidad de la solución problema con una gota del reactivo, viendo si se producen o no los cambios esperados que indican la presencia del cadmio o del plomo.

Son reacciones orientativas, muy sensibles pero que carecen en su mayoría de la especificidad necesaria para ser consideradas hasta el punto de realizarse técnicas de rutina de tipo cuantitativo, aunque ello sea posible con algunas de ellas, que se emplean en técnicas gravimétricas y titrimétricas.

Como decimos más arriba son numerosas las sustancias capaces de reaccionar ante la presencia del cadmio y el plomo, GABB y LACHEM, (1967), proponen las siguientes:

### CADMIO

Cadion 2 B (4 nitonaftaleno-diazoamino-azobenceno)  
 Difenilcarbazida  
 Dinitrodifenilcarbazida  
 2 - 2'dipiridilo  
 Ditizona  
 Etilditiocarbamato de etilamino  
 4- hidroxí- 3 nitrofenil arsénico  
 8 - hidroxiquinolefina  
 2 - mercapto benzotiazol  
 Negro de ericromo T (negro de solocromo)  
 1 (2 piridilazo) 2 naftol (PAN)  
 4 (2 piridilazo) resorcinol (PAR)  
 Acido quinaldínico  
 Dietil- ditiocarbamato de sodio  
 Tioacetamida  
 Tiourea

### PLOMO

Bencidina  
 Etilditiocarbamato de etilamino  
 Galocianina  
 8 - hidroxiquinaldina  
 2 - mercaptotiazol  
 Negro de ericromo T (negro de solocromo)  
 Acido picrolónico  
 Salicilaldoxima  
 Dietilditiocarbamato sódico  
 Rodizonato de sodio  
 Tetrametil diamino difenilmetano  
 Tioacetamida

Consideramos fundamentalmente dos procedimientos: la espectrofotometría de absorción molecular y la espectrofotometría de absorción atómica.

#### ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION MOLECULAR

Es propósito nuestro, dar aquí únicamente en unas líneas un pequeño esbozo de la base práctica del proceso de la espectrofotometría de absorción molecular, toda vez que sería imposible adentrarnos en las bases teóricas - reales o supuestas que actualmente se estudian en física teórica. Como decimos, desde el punto de vista práctico, la espectrofotometría de absorción molecular, puede definirse como aquel proceso físico en virtud del cual un rayo de luz (blanco, U.V., I.R., o de cualquier otro tipo) monocromático o con variadas longitudes de onda, al atravesar una disolución de una determinada especie química, en un cierto espesor, sale refractado con una intensidad inferior a la que tenía en el momento de la incidencia.

La valoración de esta disminución de la intensidad del rayo de luz refractado, se lleva a cabo mediante los espectrofotómetros de absorción molecular, obteniéndose las expresiones matemáticas con las denominaciones de:

- Densidad óptica
- Extinción
- Absorbancia
- Transmitancia

a cada una de las longitudes de onda, muchas de las cuales son específicas - de cada especie química. Las expresiones matemáticas las omitimos en honor a la brevedad.

También se utilizan en muchas ocasiones reactivos que forman complejos con los elementos a investigar y que son susceptibles de valoración espectrofotométrica, ya que la intensidad de la luz refractada es proporcional a la concentración, efectuando la lectura a determinada longitud de onda

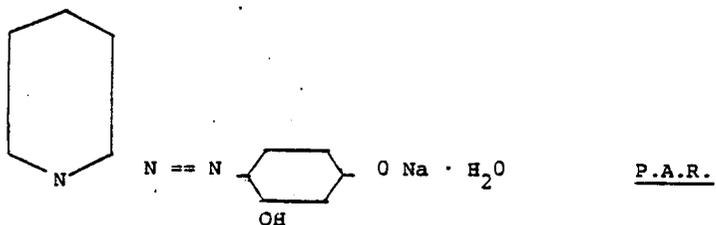
Los principales para los dos metales protagonistas de nuestro estudio (cadmio y plomo) son:

#### DITIZONA (difeniltiocarbazona)

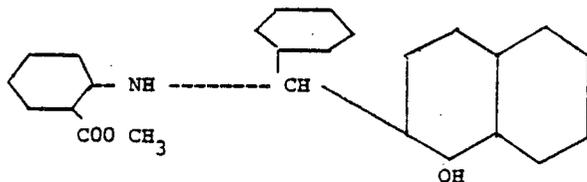
Se utiliza tanto para el cadmio como para el plomo, formando ditizonatos con muchos metales pesados, que son extraíbles por varios disolventes orgánicos (cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.) y luego susceptibles de valoración espectrocromométrica, ya que la intensidad de la coloración rosada es proporcional a la concentración del metal cumpliendo con la ley de Beer.

La 8 - hidroxiquinoleína (oxina), es asimismo utilizable para la determinación espectrofotométrica del cadmio, que además de comportarse como agente precipitante, permite una valoración titrimétrica como ya señalamos anteriormente.

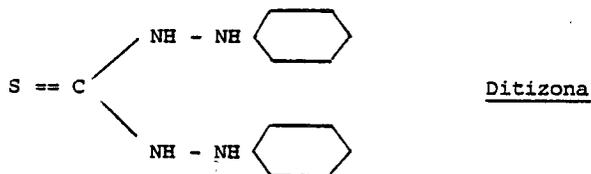
Para el plomo puede utilizarse además de la ditizona, la sal monosódica de la 4 - (2 piridilazo) resorcina (P.A.R.) que forma complejos con muchos metales.



También el antranilato de metil N (8 - hidroxil - 7 quinolil) - bencilo forma complejos con el plomo que nos permiten valorarlo espectrofotométricamente.



Estos métodos tienen una extraordinaria sensibilidad, pero son faltos de especificidad, ya que forman complejos con otros metales y para dar resultados específicos hay que estar muy seguro de haber trabajado en condiciones que permiten soslayar todas las interferencias que dichos métodos suelen padecer.



## METODOS ESPECTROSCOPICOS

## ESPECTROSCOPIA DE EMISION

La espectroscopía de emisión se basa en el principio de excitar los átomos del metal (incremento de las vibraciones de los electrones), para que emitan una o varias radiaciones espectralmente características, y mediante las cuales pueden hacerse determinaciones cualitativas y cuantitativas.

Su problema principal a la hora de la aplicación práctica está en su reducida sensibilidad, ya que su límite de detección está por encima de las cincuenta partes por millón (entre 50 y 500 p.p.m., según los elementos).

GELDMACHER y MALLINCKRODT (1969), aplicaron este método para la determinación de metales (entre ellos el cadmio y el plomo) extrayéndolos con dietilamonio-dietilditiocarbamato y cloroformo. La sensibilidad llegó a un microgramo de cadmio, pero la existencia de otros procedimientos de gran especificidad y pocas interferencias, hacen que la utilización de esta técnica para la identificación y cuantificación de metales a pequeñísimas concentraciones, no haya adquirido más predicamento.

METODOS POLAROGRAFICOS

## POLAROGRAFIA

Es un método de análisis, de tipo electrolítico, cuyo principio se basa en la observación y registro de las variaciones de intensidad de la corriente de los baños electrolíticos (curvas polarográficas) producidas por la polarización de los electrodos, al ser determinada esta última por la concentración de la solución y por la naturaleza de los cationes disueltos.

Ha sido aplicada con éxito en soluciones mucho más conflictivas que las aguas, como son las muestras biológicas, llenas de iones de todo tipo (KNOCKAERT, MAES y FAES, 1967) para la búsqueda del cadmio y el plomo.

En las aguas, la polarografía llega a detectar hasta 0.01 p.p.m. de cadmio, no interfiriendo la presencia en el agua de la muestra, de 6 p.p.m. de plomo, 3 p.p.m. de cinc y 1 p.p.m. de cobre, operando correctamente. El plomo puede verse interferido por el talio y se puede llegar a determinar hasta la concentración de 0.05 p.p.m.

Reúne esta técnica al mismo tiempo que ventajas importantes como son su sensibilidad y exactitud, graves inconvenientes como su complejo manejo y la carestía de los polarógrafos, que necesitan para su manejo personal altamente especializado, siendo difícil por otra parte su amortización debido a su estrecho campo de utilización.

Las interferencias son asimismo un grave inconveniente en algunos casos determinados.

## ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La espectrofotometría de absorción atómica es un método analítico de metales cuyo principio puede clasificarse como el inverso de los procedimientos espectrográficos utilizados clásicamente para determinar elementos metálicos por el espectro de emisión (llama, arco y chispa, fluorescencia de rayos X y activación de neutrones), ya que mientras en los mismos se excita la muestra para medir su radiación de emisión, en la espectrofotometría de absorción atómica se utiliza el procedimiento inverso es decir, emitiendo una radiación de longitud de onda apropiada y midiendo convenientemente la absorción que los átomos del metal a investigar en la muestra problema produzcan en dicha radiación al ser puestos en su presencia, normalmente por medio de una llama.

Se cumple por tanto, en este caso, la reversibilidad de la ecuación de Plank:

$$E(\text{excit.}) = E_0 + hv_1 + hv_2 + \dots + hv_n$$

Un elemento excitado pasa a su estado fundamental (ni excitado ni ionizado) tras emitir una radiación característica para cada uno de ellos (fundamento de los procedimientos espectrográficos clásicos que aprovechan la radiación emitida por el elemento tras su excitación).

La espectrofotometría de absorción aprovecha el sentido inverso de la ecuación colocando el haz de una radiación de características preseleccionadas, los átomos que caso de ser su radiación de resonancia absorberan la misma para excitarse, absorción que podrá ser mesurada por un detector y cuantificada en forma de unidades de absorbancia, que por comparación con las absorbancias de soluciones patrón conocidas, nos dará la concentración de la muestra problema.

Un aparato de absorción atómica, por sencillo que sea debe constar al menos de:

1) Una fuente de radiación que generalmente es una de las llamadas lámparas de "cátodo hueco" que puede emitir la radiación correspondiente a uno o varios metales.

2) Un atomizador que disponga los átomos en el recorrido del haz de emisión, generalmente un mechero de aire acetileno con dispositivo de aspiración y nebulización, pero que puede ser sustituido por otros procedimientos (celda de mercurio sin llama, horno de grafito, etc.)

3) Un monocromador que pueda seleccionar las longitudes de onda específicas para cada metal.

4) Un detector sensible a las variaciones que se produzcan en la intensidad del haz radiante.

Este procedimiento es un método analítico muy sensible sin preparación alguna de las muestras que se llevan a la llama por aspiración directa, obteniéndose la concentración de la muestra por comparación con soluciones patrón de concentración conocida.

Con un equipo bastante sencillo, de haz simple (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER modelo 300, adquirido el año 1972) hemos lo-

grado alcanzar fácilmente en nuestro laboratorio la cuantificación de soluciones de cadmio hasta las 0.5 p.p.m. y de plomo hasta las 2 p.p.m. concentraciones que si bien no son las deseables para la toxicología de ambos metales, en cuanto al método es sencillo, rápido y exacto y permite la aplicación de otras técnicas accesorias para mejorar en los límites de detección bastante por debajo de los anteriormente indicados y de más aplicación a la toxicología.

Los procedimientos más empleados para la determinación del cadmio y plomo en el agua en la actualidad, utilizando técnicas de aspiración a la llama, (con los hornos de grafito los límites de detección bajan notablemente), son dos principalmente:

1) Los que se basan en la extracción del plomo y el cadmio por el pirrolidín-ditiocarbamato de amonio (APDC) y la metil-isobutil-cetona (MIBK) por un lado y

2) Los que se basan en la formación de complejos con la ditizona en forma de ditizonatos, fácilmente extraíbles con el tetracloruro de carbono o con el cloroformo (utilizados sobre todo en el Japón).

El procedimiento que elegimos nosotros en principio para nuestras experiencias es el de la extracción conjunta de ambos metales (cadmio y plomo) mediante el pirrolidín-ditiocarbamato de amonio (APDC) y la metil-isobutil-cetona (MIBK) según se describe en el tratado Standard Methods for the examination of Water and Wastewater.

La técnica consiste en llevar 200 ml. del agua problema a un pH entre 2 y 2.8. Seguidamente se añaden a la misma 4 ml. de la solución acuosa de pirrolidín-ditiocarbamato de amonio (APDC) al 1 %, agitando convenientemente y dejando reposar la mezcla durante algún tiempo, para que puedan formarse los compuestos de cadmio y plomo con el pirrolidín-ditiocarbamato de amonio (APDC). A continuación se añaden 10 ml. de metil-isobutil-cetona agitando el conjunto durante dos minutos. Se deja en reposo, se decanta a la media hora y el disolvente que flota sobre el agua convenientemente recogido está ya en condiciones de llevarse a la llama del espectrofotómetro, cuyas lecturas en absorbancias se comparan con las obtenidas con extracciones de soluciones en blanco y soluciones patrón en las mismas condiciones para obtener su valor expresado en concentración.

Con este procedimiento hemos logrado llegar en nuestro laboratorio, como veremos en la parte experimental con más detalle, a límites de detección para el cadmio de 0.01 p.p.m. y para el plomo de 0.1 p.p.m.

No obstante sus ventajas, el procedimiento no está exento de inconvenientes ya que utilizando concentraciones inferiores, se produce un efecto de interferencia que impide llegar a obtener límites de detección más pequeños en presencia de cloruro sódico, (PISCATOR, 1971), dato éste muy importante ya que las aguas de algunos ríos de nuestra región, son ricas en cloruro sódico, que llega a alcanzar hasta valores de 3 grs. por litro en casos extremos, y con una tasa habitual que oscila entre los 200 y los 800 mg/litro.

Valiéndonos de este hecho fundamental ya conocido y utilizado para la obtención del cloruro sódico purísimo y exento de otros iones contaminantes, hemos dispuesto un aparato que nos permite producir una corriente de ácido clorhídrico prácticamente seco y con la que podemos saturar una eventual muestra de agua que contenga cantidades de cloruro sódico de cierta importancia (por ejemplo, 1 por mil o más) y con ello provocar prácticamente la total se

paración por cristalización del cloruro sódico del agua a analizar, toda vez que como decimos más arriba esta sal es prácticamente insoluble en la solución acuosa saturada de ácido clorhídrico.

Este tratamiento del agua a analizar indispensable cuando el cadmio y el plomo se encuentran en presencia de cantidades importantes de cloruro sódico (hecho que ocurre en muchas ocasiones en que hemos podido detectar de 1 a 3 gr/l), nos ha proporcionado grandes ventajas y facilidades para la realización de las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica, al posibilitar la eliminación de los procesos de extracción con disolventes selectivos.

En la parte experimental damos los detalles prácticos para la realización de este tipo de investigación.

La espectrofotometría de absorción atómica permite el acoplamiento de accesorios para métodos de análisis de muestra (atomización) sin llama que llegan a detecciones verdaderamente sorprendentes, del orden de algunos nanogramos ( $10^{-9}$  gr) e inferiores de cadmio y de plomo (cámara u horno de grafito), que no comentamos aquí, pues debido a su alto costo resultan prohibitivos para la mayoría de laboratorios.

El cloruro sódico se comporta por tanto aumentando apreciablemente la concentración de cadmio presente en las muestras, aumento que se hace mayor cuanto mayor es la concentración del mismo. Ello es causa de que hace unos 10 años algunos autores debieran revisar sus trabajos por haber dado concentraciones de cadmio en alimentos demasiado altas debido a la presencia excesiva del cloruro sódico. CORNELIUSSEN (1970-1972) (ver tabla en capítulo de "Aspectos Toxicológicos", con valores inferiores los años 1969-1970 que 1968-1969).

Por ejemplo una concentración de 0.0004 microgramos por gramo = 0.0004 p.p.m. de cadmio, da en una solución 0.005 M de cloruro sódico la misma absorbancia que una solución de 0.01 p.p.m. de cadmio, pero si la concentración de cloruro sódico sube a 0.5 M la absorbancia de la solución es la que tiene una solución patrón de 0.1 p.p.m. (PISCATOR, 1974).

Es por todo ello que proponemos un método para la eliminación del cloruro sódico del agua a analizar, que no sólo produce interferencias espectrofotométricas, sino que en intentos por nuestra parte de concentrar mediante el aparato tipo Buchi para la investigación a fin de lograr técnicas más asequibles y menos complejas, puede dificultar la marcha de las mismas.

#### ELIMINACION DEL CLORURO SODICO

Un gramo de cloruro sódico a 25°C se disuelve en 2.9 ml de agua. En agua hirviendo se disuelve en 2.6 ml, por cuyo motivo queda demostrado que la diferencia de solubilidad del cloruro sódico en agua según la temperatura no es muy acusada. En consecuencia podemos establecer aproximadamente que la solubilidad del cloruro sódico en agua a 20°C es de 35.8 gr en 100 ml de agua, mientras que a 100°C sólo alcanza 39.1 gr. también por 100 ml de agua. Por ello, como consecuencia del efecto denominado del "ión común" el cloruro sódico es prácticamente insoluble en ácido clorhídrico concentrado.

## e) INFORMACION RESUMIDA SOBRE LAS TECNICAS DE MAS ACTUALIDAD

Dos son actualmente las técnicas más utilizadas para la determinación e identificación del cadmio y plomo en las aguas: la espectrofotometría de absorción atómica y los procedimientos espectrocolorimétricos con la ditizona.

La espectrofotometría de absorción atómica es un procedimiento muy sensible y versátil y que dentro de los que existen, es el que menos problemas de interferencias plantea, y mucho menos en el caso de las aguas, que con sencillos procedimientos de extracción se alcanzan buenos límites de detección. Es por ello que el método analítico tiene aceptación general y pese a lo reciente de su introducción (quince años exactamente) y el costo relativamente elevado de los aparatos, su aceptación es realmente buena.

Actualmente las investigaciones se centran en mejorar los sistemas de atomización que empezaron como los fotómetros de llama pero que la evolución técnica parece que tiende a la supresión de dicha fuente, siendo substituida por otros procedimientos al haber sido prácticamente agotadas todas las posibilidades de empleo de la llama (mecheros premix) combinaciones de gases -- (aire-hidrógeno, aire-acetileno, acetileno-óxido nitroso, aire metano, etc.).

Es principalmente en el Japón donde subsisten los métodos espectrocolorimétricos de los ditizonatos de cadmio y plomo tal y como se puede ver en los estudios publicados sobre métodos analíticos del departamento de Salud Pública del Japón, (Tokio, 1970), cada vez con menos intensidad, pues en unos análisis que sobre 13 muestras de orina se realizaron para el estudio de los diversos métodos analíticos relativos al cadmio, por nueve laboratorios distintos, las técnicas empleadas fueron:

APDC-MIBK / absorción atómica	2
Espectrocolorimetría con ditizona	2
Ditizona / absorción atómica	5

llamando la atención que si bien los métodos ditizónicos siguen en cabeza, - está perdiendo terreno la espectrocolorimetría en beneficio de la absorción atómica.

## F) SOLUCIONES PATRON DE CADMIO Y PLOMO

Como es lógico, hemos precisado para todas nuestras experiencias de identificación y determinación del cadmio y plomo en las aguas de consumo, de soluciones de concentraciones conocidas de ambos metales que necesitan ser rigurosamente exactas, pues en muchos casos la técnica analítica precisa de la comparación de las soluciones problema con otras de valor conocido y concentración semejante. Estas soluciones que reciben el nombre de patrones, deben ser de una exactitud máxima como se cita anteriormente, debido a que de existir error en las mismas, éste pasaría a todos los resultados siempre que utilizásemos técnicas comparativas.

No obstante existir soluciones patrón comerciales especiales incluso para cada técnica y preparadas por firmas de renombrado prestigio (MERCK; PHA XE, etc.), hemos optado por la solución más laboriosa de prepararlas nosotros mismos siguiendo las instrucciones contenidas en el compendio *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, en cuyo capítulo "Standard conditions", se detallan las normas a seguir para la preparación correcta de las citadas soluciones patrón, a fin de obtenerlas en las condiciones de exactitud necesarias.

Describiremos separadamente el proceso recomendado para cada metal, para la preparación de la disolución patrón principal, de una concentración de 1 gr/l = 1000 p.p.m., concentración suficientemente estable para mantener su valor durante largo tiempo.

Para el cadmio recomienda disolver 1 gramo de cadmio metálico en el mínimo volumen de ácido clorhídrico concentrado y agua a partes iguales (1 + 1). Una vez disuelto, añadir a la solución obtenida agua destilada que contenga un 1 % en volumen de ácido clorhídrico concentrado, hasta que tenga un volumen exacto de 1 litro, obteniendo así la solución deseada de 1 gr/l = 1000 mg/l = 1000 p.p.m. p/v de cadmio.

La solución patrón de plomo se obtendrá disolviendo 1.598 gramos de nitrato de plomo  $Pb(NO_3)_2$ , en un volumen de agua destilada que contenga un 1 % v/v de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) concentrada hasta alcanzar 1 litro de disolución. Como el nitrato de plomo tiene un contenido en plomo del 62.56 %, la disolución contendrá 1 gramo del mismo por litro = 1000 mg/l = 1000 p.p.m.. Dadas las dificultades prácticas en la pesada de la tercera cifra decimal, se obtendrán idénticos resultados ajustando el volumen añadido al exceso o defecto obtenido en la pesada con la balanza de precisión.

En la preparación de nuestras soluciones, sólo hemos variado la utilización del ácido clorhídrico, que hemos substituido por el ácido nítrico en la solución de cadmio, a fin de evitar las mezclas de ácidos en la preparación de patrones comunes de cadmio y plomo que facilitan mucho el trabajo, en algunas técnicas, como por ejemplo en las extractivas.

A partir por tanto de ambas soluciones de 1000 p.p.m., se han ido preparando sucesivamente, todas las soluciones precisas, algunas de ellas extraordinariamente diluidas, (hasta menos de 0.01 p.p.m. de cadmio y menos de 0.1 p.p.m. de plomo, que equivalen a 10 y 100 microgramos por litro respectivamente). La forma de su preparación se describirá más adelante en la parte experimental

## g) ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES PATRON

Cada día son más frecuentes los análisis de aguas en las que se buscan metales pesados y entre ellos el plomo y el cadmio. Como quiera que dichos análisis suelen ser realizados en lugares lejanos a los de la toma de muestras (debido a las ínfimas cantidades que suelen contener, transcurre algún tiempo entre la misma y el estudio analítico, tiempo en el que las aguas deben permanecer en recipientes cerrados, en los que se pueden modificar sus características físicas y componentes químicos. La práctica diaria en la realización de numerosos análisis nos hizo observar que la concentración de algunos metales era inestable y a medida que transcurría el tiempo, el metal parecía ir desapareciendo de la misma. Ello no hacía sino confirmar fenómenos ya conocidos de los que hay algún trabajo reciente en la bibliografía (MOORE y MEREDITH, 1976). Fundamentalmente las pérdidas suelen tener dos orígenes, la lenta formación de sales insolubles al reaccionar el metal con algún componente del agua como sucede por ejemplo entre el anhídrido carbónico y el plomo que forman carbonato de plomo que es muy poco soluble, o bien la interacción iónica que se registra entre los iones que el agua contiene y los de la superficie del recipiente que está en contacto con la misma. Ello da lugar a fenómenos de adsorción que fijan los cationes metálicos haciéndolos desaparecer del agua en la que se encuentran. Este fenómeno es más probable en recipientes de cristal que en los de polietileno, debido a la particular estructura de los mismos.

A fin de actuar con seguridad en nuestros estudios sobre el plomo y el cadmio decidimos realizar una investigación más profunda sobre la conservación de disoluciones de ambos metales y la influencia que sobre las mismas podían ejercer circunstancias variables como el pH, naturaleza del recipiente y concentración. Con los resultados del estudio pretendíamos conocer sobre todo la magnitud de los cambios que se producían y su relación con las variables antes mencionadas para poder saber con seguridad, como almacenar en cada caso las aguas en las condiciones que garantizaran la máxima conservación.

h) CONCLUSIONES DESPUES DE CONSULTADA LA BIBLIOGRAFIA PRECEDENTE

A la vista de la bibliografía consultada y de acuerdo con nuestros proyectos de identificar y valorar el cadmio y el plomo en las aguas de consumo, y dada por otra parte la escasa cantidad que ordinariamente se encuentra de aquellos metales en el agua dejamos centrado el objeto concreto de nuestro trabajo en la identificación y valoración de los referidos metales cadmio y plomo en las aguas de consumo, en concentraciones inferiores a:

1 parte por 1 000 000

concentración que es inferior a la sensibilidad de muchos métodos de los has ta ahora conocidos y empleados.

Por otra parte la orientación del trabajo que hemos tomado, tiende a encontrar métodos que sean practicables en ambientes rurales o cuando no se disponga de aparatos modernos y específicos (siempre con un coste elevado), que sólo suelen poseer en centros importantes, oficiales o privados de investigación.

PARTE EXPERIMENTAL

a) TOMA DE MUESTRAS DE AGUA EN RIOS Y LAGOS

Con la primitiva idea de realizar un estudio analítico de la cuenca - del río Llobregat en lo que respecta a la concentración de cadmio y plomo - en sus aguas, empezamos la recogida de muestras en los ríos Llobregat y Cardoner, desde su nacimiento, hasta la confluencia en las proximidades de la - ciudad de Manresa.

En el río Llobregat establecimos entre su nacimiento y su confluencia con el río Cardoner, su principal afluente, más de diez puntos de toma de - muestras, puntos que estaban situados casi todos en el río excepto los que comprendían la presa de La Baells, que fuimos siguiendo en su primer llenado al ver como ascendía lentamente su nivel. Comprendía este recorrido zonas in - dustriales importantes en el ramo textil, así como zonas mineras en explota - ción (Berga, Sallent).

En el río Cardoner desde su nacimiento en La Coma (Lérida), estableci - mos asimismo más de diez puntos de toma de muestras que correspondían a im - portantes zonas potásicas (Suria y Cardona), antes de su desembocadura en el Llobregat. Tomamos también muestras del embalse de Sant Ponç entre Solsona y Cardona.

Dichas muestras debían ser tomadas con las mayores precauciones y para ello utilizamos el aparato muestreador del Instituto Nacional de Toxicología de Barcelona, Strues-Burner, fabricado por la firma P-H Tamm Laboratorier - A B, Uppsala (Suecia), con cable de inmersión y testigos de profundidad co - rrespondientes.

Su capacidad es de un litro de muestra de agua y posee un termómetro - que va graduado en grados Celsius y décimas de grado, indicando por tanto - con precisión la temperatura de la muestra. Permite la obtención de las mis - mas a distintas profundidades y su funcionamiento es semiautomático, cerrán - dose al llegar el peso que resbala por el cable soporte y que se suelta ma - nualmente al llegar el muestreador a la profundidad deseada. Las zonas más - ventajosas para la obtención de las muestras son los puentes que cruzan per - pendicularmente el río, ya que es entonces relativamente fácil obtener agua de la zona central del cauce, donde el río es más profundo y la corriente - más rápida.

En los lagos o pantanos hay que evitar la toma de muestras en orillas poco profundas y con el agua prácticamente estancada, donde además es fácil levantar el lodo arcilloso del fondo.

Una vez obtenidas las muestras en varias ocasiones fueron almacenadas y transportadas en envases de polietileno de 2 litros y remitidas lo más rá - pidamente al laboratorio para la determinación por espectrofotometría de ab - sorción atómica de los contenidos en cadmio y en plomo.

## b) ESTABILIDAD Y CONSERVACION DE LAS SOLUCIONES PATRON DE CADMIO Y PLOMO

Tal y como nos propusimos en la parte bibliográfica, decidimos realizar la investigación sobre la conservación de las disoluciones de ambos metales (cadmio y plomo) y la influencia que algunas circunstancias físico-químicas fácilmente controlables, podían ejercer en el proceso de conservación, como la concentración de ambos metales, naturaleza del recipiente de almacenamiento, temperatura, pH, etc.

La finalidad principal perseguida con dicha investigación fué sobre todo conocer con seguridad la real influencia de los factores anteriormente citados, a fin de en el futuro, almacenar las aguas con las máximas garantías de conservación.

Para ello preparamos disoluciones a concentraciones crecientes que para el cadmio fueron de 0.01 a 1 p.p.m. y para el plomo de 0.1 a 10 p.p.m. Dichas soluciones fueron almacenadas en recipientes de polietileno y en botellas de vidrio normal, color topacio, en las que se sirven numerosos reactivos de laboratorio.

Respecto al pH, una de las variables cuya influencia queríamos estudiar, actuamos estableciendo tres grupos: el primero, francamente alcalino - pH 12, que fué ajustado añadiendo el volumen preciso de una disolución de sosa cáustica normal (NaOH 1N), totalmente exenta de ambos metales; el segundo sin apenas variación lo dejamos a pH 6, ligeramente ácido, por ser ese el pH de las aguas más agresivas con los metales, ya que las alcalinas los atacan mucho menos; y el tercero francamente ácido pH 2, ajustado con una disolución normal de ácido nítrico (No<sub>3</sub>H 1N), exento de plomo y cadmio.

De la temperatura, nos interesaba conocer sobre todo si existían diferencias entre las aguas conservadas en nevera (4°C) y las abandonadas a la temperatura ambiente del laboratorio (20-22°C-) y caso de existir si eran suficientemente expresivas.

Los análisis sucesivos para cuantificar ambos metales fueron realizados por espectrofotometría de absorción atómica con un aparato Perkin Elmer modelo 300 de haz simple y con la técnica de extracción con la metil-isobutilcetona y el pirrolidin-ditiocarbamato de amonio y posterior aspiración a la llama del extracto según se describe ampliamente en el capítulo correspondiente. Se preparan ensayos en blanco y patrones por triplicado

### RESULTADOS

Los resultados matemáticos de todos los ensayos realizados durante un tiempo de sesenta días y una periodicidad de diez, dando por tanto siete resultados para cada uno de los ensayos, quedan reflejados en las tablas adjuntas y pueden extraerse de las mismas varias conclusiones importantes respecto a cada una de las variables estudiadas.

En el caso que nos ocupa las disoluciones fueron realizadas a concentraciones que responden al intervalo de interés toxicológico para cada uno de los metales a estudiar ya que a concentraciones mayores suelen ser estables. Escogimos para el plomo las concentraciones de 10, 1, y 0.1 p.p.m. y para el cadmio (mucho más tóxico) 1, 0.1 y 0.01 p.p.m. Una de las primeras conclusiones confirma la influencia de la concentración en el sentido que las menos concentradas son las menos estables y viceversa o sea que la inestabilidad aumenta a medida que la concentración disminuye. Pero no hay co-

correspondencia entre concentración y estabilidad entre los dos metales sino que es una característica propia de cada uno de ellos. A igual concentración el cadmio se comporta como muchísimo más estable que el plomo, existiendo por tanto una clara diferencia entre los mismos en función de su distinta naturaleza química.

Los frascos almacenados en nevera (4°C) han sufrido en todos los casos mejor conservación y han mantenido la concentración más alta (aunque muy ligeramente) que los expuestos a la temperatura ambiente del laboratorio.

La influencia del pH permite sacar también conclusiones claras en el sentido de que las disoluciones sometidas a pH ácido (pH 2) son las que mejor conservan su concentración primitiva, las ligeramente ácidas pH 6, dan valores intermedios y las de pH alcalino (12) son las más inestables en todos los casos, posiblemente porque favorecen los fenómenos de adsorción que comentábamos en la parte bibliográfica.

La naturaleza de los frascos tiene también su importancia como puede verse claramente en las cifras obtenidas. Los frascos de polietileno conservan las aguas mucho mejor que las de vidrio como puede apreciarse en todos los ensayos realizados. De todo lo antedicho se deduce que las tomas de muestras para realizar análisis de plomo y cadmio en aguas deben ser efectuadas en botes de polietileno perfectamente limpios y remitirse al laboratorio lo antes posible por razones obvias. El laboratorio debe también realizar los análisis lo antes posible y en caso de tenerse que almacenar por algún tiempo (que debe ser lo más corto posible), procurar que los botes sean de polietileno, que se guarden a baja temperatura y en el caso de disponer de ácidos exentos de los metales a estudiar, sería ventajoso llevarlas a pH muy ácido (1 a 3), teniendo en cuenta el volumen añadido a efectos de corrección del resultado.

La pérdida numérica que nos ofrecen las tablas que reflejan los resultados de nuestras experiencias corresponde a las condiciones que se expresan para cada una de las variables (naturaleza del frasco, pH, temperatura y concentración) y si bien pueden ser útiles como norma orientativa en ningún caso puede hacerse uso de las mismas para corregir cifras de análisis efectuados algún tiempo después de la toma de muestras ya que actúan en cada caso en particular otras variables que si bien suelen ser de menos importancia que las estudiadas, pueden actuar en algunos casos aumentando o disminuyendo la estabilidad del metal a estudiar, induciéndonos a error. Por otra parte es difícil que dichas cifras sean reproducibles ya que el trato que recibirán normalmente las muestras de agua excepcionalmente se parecerá a la meticulosidad con que se realizan las experiencias de laboratorio.

## RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS SOLUCIONES PATRON DE CADMIO

A CONCENTRACIONES DE 1 ppm, 0.1 ppm y 0.01 ppm.

conc.	recip.	t <sup>o</sup> c.	pH	actividad en % de la concentración según tiempo en días						
				0	10	20	30	40	50	60
1 ppm	vidrio	22	12	100	99	99	99	98	98	98
	vidrio	4	12	100	99	99	99	99	99	98
	vidrio	22	6	100	100	99	99	99	99	98
	vidrio	4	6	100	99	99	99	99	99	99
	vidrio	22	2	100	100	99	99	99	99	99
	vidrio	4	2	100	100	100	99	99	99	99
	polietileno	22	12	100	99	99	99	99	99	98
	polietileno	4	12	100	99	99	99	99	99	98
	polietileno	22	6	100	100	99	99	99	99	98
	polietileno	4	6	100	100	99	99	99	99	99
	polietileno	22	2	100	100	100	99	99	99	99
	polietileno	4	2	100	100	100	100	99	99	99
0.1 ppm	vidrio	22	12	100	99	98	97	96	95	94
	vidrio	4	12	100	99	98	97	96	96	95
	vidrio	22	6	100	98	98	98	97	96	96
	vidrio	4	6	100	99	98	98	97	97	97
	vidrio	22	2	100	99	99	99	98	98	98
	vidrio	4	2	100	99	99	99	99	98	98
	polietileno	22	12	100	99	98	97	96	96	96
	polietileno	4	12	100	99	98	98	97	97	96
	polietileno	22	6	100	99	99	98	98	98	98
	polietileno	4	6	100	99	99	99	99	98	98
	polietileno	22	2	100	99	99	99	99	98	98
	polietileno	4	2	100	100	100	99	99	99	99
0.01 ppm	vidrio	22	12	100	97	95	93	91	88	85
	vidrio	4	12	100	97	96	94	92	89	86
	vidrio	22	6	100	98	95	93	91	89	88
	vidrio	4	6	100	98	96	94	92	91	89
	vidrio	22	2	100	98	96	95	93	92	91
	vidrio	4	2	100	98	96	95	94	93	91
	polietileno	22	12	100	97	96	94	92	90	88
	polietileno	4	12	100	97	96	94	93	91	88
	polietileno	22	6	100	99	97	95	93	92	91
	polietileno	4	6	100	99	98	96	94	93	91
	polietileno	22	2	100	99	98	96	95	93	92
	polietileno	4	2	100	99	98	96	95	94	93

## RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS SOLUCIONES PATRON DE PLOMO

A CONCENTRACIONES DE 10 ppm, 1 ppm y 0.1 ppm.

conc.	recipiente	t°C	pH	activ. en % según tiempo en días							
				0	10	20	30	40	50	60	
1 ppm	vidrio	22	12	100	92	85	79	73	69	64	
	vidrio	4	12	100	93	85	80	74	71	66	
	vidrio	22	6	100	94	89	85	83	78	75	
	vidrio	4	6	100	95	90	86	83	79	77	
	vidrio	22	2	100	98	96	94	91	89	87	
	vidrio	4	2	100	98	96	95	92	90	89	
	polietileno	22	12	100	93	87	81	76	72	70	
	polietileno	4	12	100	95	90	86	80	77	72	
	polietileno	22	6	100	97	95	93	90	87	85	
	polietileno	4	6	100	97	95	93	91	89	87	
	polietileno	22	2	100	98	96	95	92	91	90	
	polietileno	4	2	100	99	97	96	93	92	91	
	10 ppm	vidrio	22	12	100	98	96	95	93	90	88
		vidrio	4	12	100	98	97	96	93	91	89
vidrio		22	6	100	99	97	96	94	92	90	
vidrio		4	6	100	99	97	96	94	91	89	
vidrio		22	2	100	99	98	96	95	94	93	
vidrio		4	2	100	99	98	97	95	94	94	
polietileno		22	12	100	98	96	95	92	91	90	
polietileno		4	12	100	99	97	95	93	91	91	
polietileno		22	6	100	99	98	96	94	93	92	
polietileno		4	6	100	99	98	96	95	94	93	
polietileno		22	2	100	99	98	98	97	95	95	
polietileno		4	2	100	99	98	98	97	96	95	
0.1 ppm		vidrio	22	12	100	83	79	71	65	60	56
		vidrio	4	12	100	85	79	71	68	62	57
	vidrio	22	6	100	89	87	81	78	75	68	
	vidrio	4	6	100	90	89	85	80	77	69	
	vidrio	22	2	100	95	88	83	80	76	70	
	vidrio	4	2	100	94	87	84	81	76	72	
	polietileno	22	12	100	81	77	70	67	61	58	
	polietileno	4	12	100	85	79	74	70	63	59	
	polietileno	22	6	100	85	80	77	72	68	65	
	polietileno	4	6	100	90	88	82	79	73	66	
	polietileno	22	2	100	93	88	84	81	74	73	
	polietileno	4	2	100	94	89	85	82	77	74	

c) DETERMINACION DEL CADMIO Y EL PLOMO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Una vez tuvimos las muestras de las aguas en el laboratorio, practicamos en cada una de ellas las operaciones precisas para la determinación del cadmio y el plomo, siguiendo la técnica que describimos en la parte bibliográfica y que se basa en la extracción de ambos metales mediante el pirrolidin-ditiocarbamato de amonio (APDC) y la metil-isobutil-cetona (MIBK).

MATERIAL EMPLEADO

ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA, Perkin Elmer, modelo 300, de haz simple (1972).

pH-meter, de la casa Radiometer.

Balanza de precisión semiautomática Cobos.

Reactivos: MIBK Merck puro para análisis

NO<sub>3</sub>H Merck puro para análisis

APDC Merck puro para análisis

Soluciones patrón de cadmio y plomo, preparadas según se describe en el capítulo correspondiente.

Agua bidestilada, obtenida por nosotros mismos en el laboratorio con un aparato de la firma Dra.

Material de vidrio: pipetas, matraces, embudos de decantación, vasos de precipitados, etc....

Material de polietileno: envases de toma de muestra, transporte y almacenamiento, de 2000 ml de capacidad.

Todo este material fué lavado cuidadosamente en caliente y en frío empleando un detergente neutro del mercado y después de abundante lavado con agua, practicamos un lavado final con agua bidestilada obtenida en el laboratorio como indicamos anteriormente.

Todo el material de vidrio utilizado lo desecamos previamente en la estufa por espacio de 24 horas a 100°C.

El material susceptible de contaminación fué tratado antes de ser sometido al proceso de lavado con una solución diluida de ácido nítrico (60 g/l), en la que permaneció sumergido por espacio de 24 horas.

TECNICA OPERATORIA

Preparación del reactivo de pirrolidin-ditiocarbamato de amonio al 1% (1 g/100 ml).

Esta solución debe ser preparada cada día pues se descompone en corto espacio de tiempo. Pesamos una cantidad vecina al gramo (algo superior) y la disolvimos en unos 20 ml de agua bidestilada en un matraz de 100 ml, enrasando posteriormente sin necesidad de corregir el pequeño exceso de reactivo (menor al 1%), pues al tomar volúmenes iguales, todas las muestras contendrán siempre la misma cantidad de reactivo.



puntos toma muestra	nº muestras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Sant Llorenç de Morunys	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Clariana	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Cardona	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Suria	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Manresa	neg	neg	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	neg	neg
Castellgalf	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	neg

El plomo se investigó con una lámpara de cátodo hueco, con corriente continua a 10 mA con el monocromador a 2883 Å y ventana de 7 Å.

Se obtuvieron valores correctos para los blancos y soluciones patrón, detectándose sin dificultad los valores de 100 microgramos por litro = 0.1 ppm. Igualmente las muestras analizadas dieron en varias ocasiones resultados negativos en contenido de plomo, y en otros resultados indiciarios según puede apreciarse en la siguiente relación:

#### RIO LLOBREGAT (Resultados obtenidos para el plomo)

puntos toma muestra	nº muestras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Castellar de N'Hug	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
La Pobla de Lillet	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Guardiola de Berga	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Serchs	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
La Baells (presa)	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Gironella	neg	neg	neg	neg	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Puig-reig	<u>ind</u>	neg	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Navàs	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Cabrjanes	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Castellgalf	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>

#### RIO CARDONER

La Coma	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
La Pedra	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Sant Llorenç de Morunys	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Clariana	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Cardona	neg	neg	neg	neg	neg	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Suria	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	neg	neg	neg
Manresa	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>
Castellgalf	neg	<u>ind</u>	neg	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>	<u>ind</u>

En ambos casos se debió ajustar el cero del aparato absorbiendo por el tubo capilar del mechero del mismo metil-isobutil-cetona, ya que de ajustarse el cero con una solución acuosa, al aspirar cualquier disolvente orgánico combustible (alcoholes, cetonas, eter, etc) cambia la relación estequiométrica de la llama aire/combustible, haciéndola más rica en este último y produciéndose una llama reductora que determina algunas absorciones innecesarias y molestas.

En vista de los resultados obtenidos, que indicaban que la presencia de ambos metales en las aguas que estábamos analizando eran inferiores a 10 microgramos por litro, de cadmio y a 100 microgramos por litro para el plomo, decidimos investigar intentando por procedimientos sencillos y con el mismo aparato llegar a límites de detección más pequeños.

Para ello seguimos principalmente dos caminos:

a) adaptar el proceso a nuestras necesidades, mejorándolo

b) prescindir de la extracción por la metil-isobutil-cetona (MIBK) y el pirrolidin-ditiocarbamato de amonio (APDC), y buscar otros caminos, lo más sencillos posibles para mejorar la técnica.

1) ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE EL METODO DE LA METIL-ISOBUTIL-CETONA (MIBK) Y EL PIRROLIDIN-DITIOCARBAMATO DE AMONIO (APDC).

Examinando lo que se logra con la metil-isobutil-cetona (MIBK) y el pirrolidin-ditiocarbamato amónico (APDC), en la técnica seguida vimos que el cadmio y el plomo contenidos en 200 ml son extraídos por el (APDC) y concentrados luego a un volumen de unos 10 ml por la MIBK, es decir concentrar unas 20 veces. Pensamos nosotros que de reducir los dos litros de muestra de agua a 200 ml mediante evaporación en baño de agua caliente o rotor al vacío tipo Buchi, alcanzaríamos una concentración inicial de 10 veces, que junto a las 20 del proceso extractivo, nos llevarían a pasar de 200 ml a 10 ml, por tanto lograr una concentración de 200 veces.

Preparadas convenientemente soluciones de cadmio y de plomo de 0.01 p.p.m. y 0.1 p.p.m. respectivamente y otras de concentración 10 veces menor, 0.001 de cadmio y 0.01 de plomo, se realizaron extracciones siguiendo el proceso anteriormente expuesto para las primeras y las segundas, es decir después de haberlas concentrado de 2000 a 200 ml, por cuyo motivo de no producirse alteraciones en el proceso, ambas soluciones las concentradas y las no concentradas, debían dar los mismos contenidos en cadmio y plomo, ya que ambas contenían idénticas cantidades de cadmio y plomo.

Llevadas al espectrofotómetro sus valores fueron apreciablemente idénticos, mejorándose por tanto en 10 veces el límite de detección del método - anteriormente empleado, que pasaba a ser de 0.001 ppm para el cadmio = 1 ppb. (parte por billón americano, 1 billón am. =  $10^9$ ), y de 0.01 ppm para el plomo = 10 microgramos/l.

## 2) ESTUDIO EXPERIMENTAL MEDIANTE LA ASPIRACION DIRECTA A LA LLAMA

No obstante lo indicado, en los procedimientos en los que se realiza - extracciones y complexometrías, son posibles fallos y son engorrosos en su realización, estando sometidas a múltiples fuentes de error, por lo que de no ser aplicadas con gran escrupulosidad, no conducen a resultados satisfactorios.

Es por ello que en el segundo estudio experimental del problema, intentamos investigar hasta que límite de detección podíamos llegar sin necesidad de realizar las engorrosas extracciones.

Para ello concentramos con el rotor Buchi unas soluciones patrón de - 0.01 y 0.001 ppm de cadmio y 0.01 y 0.1 ppm de plomo, de un volumen de 2000 ml hasta 10 ml, es decir haciendo una concentración simple de 1:200 o sea, aproximadamente, la misma que se lograba en el apartado anterior con: concentración por evaporación simple 1:10 y concentración APDC, MIBK, 1:20 = 1:200 en total.

Los resultados fueron menos brillantes ya que mientras se apreciaban - muy bien 0.01 ppm de cadmio = 10 microgramos/l y 0.1 ppm de plomo = 100 microgramos/l, no se apreciaban 0.001 ppm de cadmio y 0.01 de plomo.

En este punto deben señalarse dos hechos:

19.- Que con la simple concentración 1:200, se logra el mismo resultado que con la simple extracción que concentra 1:20.

29.- Ello es debido a que a pesar de concentrar menos con la utilización del APDC y la MIBK, el uso a la llama de disolventes orgánicos aumenta la absorbancia de los elementos unas 5 veces por causas no bien conocidas pero que parecen estar establecidas en la menor tensión superficial de los disolventes en relación al agua, lo que facilitaría la formación de gotas más pequeñas y por tanto la atomización de la muestra.

Repetimos el experimento pero esta vez sólo con las soluciones que antes no se detectaban, 0.001 ppm de cadmio y 0.01 ppm de plomo, concentrando los 2000 ml hasta 4 ml, es decir a la concentración 1:500.

En este punto las soluciones concentradas dieron idéntica absorbancia que otras de 0.5 ppm de cadmio y de 5 ppm de plomo.

Este último procedimiento permite por tanto la detección de 1 microgramo de cadmio por litro y 10 microgramos de plomo por litro si bien deben tenerse presentes las observaciones siguientes:

a) Hay que partir de una muestra de 2500 ml para obtener 5 ml que es el mínimo líquido que se puede llevar a la llama.

b) En el caso de aguas con contenidos en sales importantes, pueden presentarse problemas al realizar concentraciones tan elevadas, debiendo en algunos casos proceder previamente a la precipitación del cloruro sódico tal como exponemos en la parte bibliográfica.

## CONCENTRACION DEL CADMIO Y DEL PLOMO PARA SU ULTERIOR OBSERVACION POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA POR VIA EXCLUSIVAMENTE FISICA.

En las líneas precedentes hemos reseñado las técnicas para la determinación del cadmio y el plomo en las aguas de consumo por espectrofotometría de absorción atómica, previa concentración de aquellos dos elementos mediante el pirrolidín-ditiocarbamato de amonio y la metil-isobutilcetona, (APDC y MIBK).

Este procedimiento es practicable sin duda alguna, pero con relativas - dificultades e inconvenientes como son la toxicidad de la metil-isobutilcetona y los problemas que la separación de las dos fases (agua y metil-isobutil cetona) siempre comporta.

Siguiendo las normas indicadas de hecho lo que se persigue es concentrar el cadmio y el plomo contenido en 200 ml. de agua en 10 ml de metil-isobutil cetona, es decir una concentración de 20 a 1, y por otra parte disponer de - aquellos dos elementos disueltos en un medio no acuosos y más apropiado para ser incorporado a la llama del espectrofotómetro de absorción atómica.

Ahora bien, en los dos procedimientos propuestos por nosotros (identificación del cadmio al estado de antranilato y de sulfuro y del plomo al estado de sulfato y de sulfuro), al no tener la necesidad de disponer de los dos referidos metales disueltos en un disolvente orgánico como la metil-isobutil cetona, hemos practicado con éxito definitivo la concentración directa del - agua a analizar por evaporación, bien sea en un evaporador automático tipo - Buchi, o bien por evaporación en baño maría en una cápsula o vaso de cristal.

Por ambos caminos hemos conseguido sin dificultad alguna concentraciones de 1000 ml de agua hasta 10 ml, lo que equivale a una concentración de 100: 1.

En el caso de utilizar el aparato con el rotor Buchi, es indudable que la evaporación al vacío tiene lugar a más baja temperatura y se tiene una - seguridad prácticamente absoluta de no tener pérdida alguna en el contenido de los metales

De todos modos utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica hemos obtenido resultados exactamente concordantes concentrando por ejemplo - el cadmio o el plomo contenido en agua, de 20 a 1 con pirrolidín-ditiocarbamato de amonio (APDC) y metil-isobutil-cetona (MIBK), que concentrando por - evaporación directa de 500 ml a 10 ml (50 : 1).

En resumen podemos afirmar que es posible operar por una u otra técnica, queremos decir la que utiliza la MIBK y el APDC o la nuestra de concentración directa de la muestra de agua bien sea en el concentrador rotativo Buchi, bien en el baño de agua en cápsula o vaso de vidrio.

Como es lógico, en cada paso prevalecerá uno u otro procedimiento según la influencia que el factor tiempo tenga en la realización de la determinación.

En el supuesto de que se siguiera la técnica de la concentración bien en baño de agua (en cápsula o vaso de cristal) o bien en el Buchi, nunca debe olvidarse la concentración de sales accesorias del agua, como por ejemplo cloruro sódico, cloruro cálcico, sulfato sódico, sulfato cálcico, etc, sales que pueden ser eliminadas por varios sistemas que no indicamos aquí para no apartarnos innecesariamente del tema de nuestro trabajo y que en el caso del cloruro sódico ya hemos referido con todo detalle en el capítulo correspon-

diente a la determinación del cadmio y el plomo en el agua por espectrofotometría de absorción atómica.

Esta eliminación del cloruro sódico eventualmente presente en el agua a analizar, tiene extraordinaria importancia en las determinaciones por vía de espectrofotometría de absorción atómica, sistema en el que se recomienda el tratamiento con el pirrolidin-ditiocarbamato de amonio (APDC) y ulterior extracción con la metil-isobutil-cetona (MIBK), no sólo con el propósito de aumentar la concentración del cadmio, sino también de eliminar el cloruro sódico cuya presencia según PISCATOR (1971), junto al cadmio en el agua a analizar es causa de que se alcance cifras erróneamente elevadas.

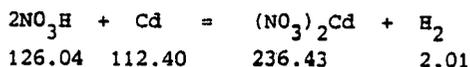
Por el sistema propuesto por nosotros de concentración directa del agua por evaporación y posterior eliminación del cloruro sódico mediante saturación con ácido clorhídrico gaseoso, se consigue asimismo resultados de gran exactitud.

d) IDENTIFICACION DEL CADMIO Y EL PLOMO POR PRECIPITACION CRISTALINA Y OBSERVACION MICROSCOPICA DE CIERTOS COMPUESTOS (SAL DE CADMIO DEL ACIDO 2-AMINO BENZOICO Y SULFATO DE PLOMO)

ANTRANILATO DE CADMIO

Para esta identificación del cadmio al estado de antranilato, es decir de la sal del ácido 2-amino benzoico, seguimos la norma de estudiar primeramente la sensibilidad de dicha reacción partiendo de disoluciones acuosas de cadmio de concentración conocida.

Con este objetivo, disolvimos una cantidad vecina al gramo de cadmio purísimo, (MERCK, para análisis, en polvo). Efectuamos una pesada en la balanza de precisión y partimos de una cantidad de cadmio de 1.0346 gr.



En este punto aprovechamos la ocasión para incluir algunos datos y características de las principales sales de cadmio que se pueden utilizar para la preparación de las soluciones patrón. Como decimos más arriba, nosotros hemos preferido prepararnos directamente la solución de nitrato de cadmio - patrón a partir del metal.

Cadmio metal	Cd	P.A.	112.40
Acetato de cadmio	$(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Cd}$	P.M.	266.53

De este compuesto se conoce el derivado dihidratado.

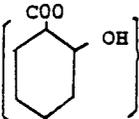
Bromuro de cadmio	$\text{Br}_2\text{Cd}$	P.M.	272.24
Carbonato de cadmio	$\text{CO}_3\text{Cd}$	P.M.	172.42
Cloruro de cadmio	$\text{Cl}_2\text{Cd}$	P.M.	183.32

De este compuesto se conoce un derivado hemipentahidratado, eflorescente

Cianuro de cadmio	$(\text{CN})_2\text{Cd}$	P.M.	164.45
Fluoruro de cadmio	$\text{F}_2\text{Cd}$	P.M.	150.41
Hidróxido de cadmio	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	P.M.	146.43
Ioduro de cadmio	$\text{I}_2\text{Cd}$	P.M.	366.23
Nitrato de cadmio	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	P.M.	236.43

Se conoce un tetrahidrato higroscópico

Oxido de cadmio	$\text{OCd}$	P.M.	128.41
Tetracianocadmiato de potasio	$(\text{CN})_4\text{Cd K}_2$	P.M.	294.68

Salicilato de cadmio		P.M.	386.63
----------------------	---	------	--------

Selenato de cadmio	$\text{SeO}_4\text{Cd}$	P.M.	255.37
--------------------	-------------------------	------	--------

Selenuro de cadmio	$\text{SeCd}$	P.M.	191.37
Succinato de cadmio	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{COO} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{COO} \end{array} \text{Cd}$	P.M.	228.47
Sulfato de cadmio	$\text{SO}_4\text{Cd}$	P.M.	208.47
Se conoce un derivado hidratado con 8/3 moles de agua por mol de sulfato cádmico			
Sulfuro de cadmio	$\text{SCd}$	P.M.	144.47
Teluro de cadmio	$\text{TeCd}$	P.M.	240.02
Tungstato de cadmio	$\text{WO}_4\text{Cd}$	P.M.	360.33

Debemos observar que el motivo de haber incluido esta relación de compuestos de cadmio, no es otro que poder facilitar la preparación de las soluciones patrón con cualquiera de los productos indicados, teniendo presente como es lógico que los que son solubles en agua ya pueden utilizarse directamente, mientras que los que no lo son requieren el empleo de algún ácido fuerte (por ejemplo el ácido nítrico concentrado), para conseguir su disolución.

También destacamos que tanto el cadmio como las sales de cadmio especies químicas puras, no son muy frecuentes y de fácil adquisición en el mercado, de manera que en determinadas áreas de trabajo y según las condiciones de trabajo en el laboratorio que se opere, puede ser aconsejable partir de uno u otro compuesto de cadmio. Nosotros, repetimos, hemos preferido por parecernos más seguro y elegante, partir del cadmio metal purísimo, que hemos podido adquirir en el mercado, de la firma MERCK, en su calidad de puro para análisis, en polvo.

Habiendo partido nosotros de 1.0346 gr de cadmio metal, lo colocamos en un matraz Erlenmeyer de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo enchufado a esmeril. Añadimos 2.5 ml de ácido nítrico concentrado, cantidad que corresponde a la teórica necesaria para disolver la cantidad de cadmio citada más un exceso que no llega al 50% en peso.

Al propio tiempo añadimos 2.5 ml de agua destilada y dejamos el conjunto a la temperatura ambiente del laboratorio para que el cadmio fuera atacado por el ácido nítrico y por tanto disuelto al estado de nitrato cádmico.

Al día siguiente calentamos el conjunto unos minutos a ebullición para asegurar que no pudiera quedar ninguna partícula de cadmio metal adherido a las paredes del matraz.

Seguidamente enfriamos y con el frasco lavador provisto de pico fino lavamos el tubo central del refrigerante de reflujo recogiendo las aguas de lavado en el matraz inferior. Retirado el refrigerante de reflujo y con las precauciones habituales pasamos el contenido del matraz en el cual se encontraba el nitrato de cadmio (1.0346 de cadmio al estado de 2.1762 gr de nitrato de cadmio) a un matraz aforado de 1000 ml. y completando hasta el enrase con las aguas de lavado del matraz Erlenmeyer utilizado para la obtención del nitrato de cadmio.

Destacamos que esta operación la hemos llevado a cabo con el mayor cuidado, para tener la garantía de que disponíamos de una solución acuosa valorada de nitrato de cadmio con un contenido de 1.0346 gr de cadmio por litro. Como para la realización de nuestros trabajos precisábamos una solución acuosa patrón que tuviese exactamente 1 gr de cadmio por litro, procedimos a la

preparación de una disolución de cadmio al estado de nitrato con un contenido exacto de 1 gr de cadmio por litro, equivalente a 1000 mg/l = 1000 ppm.

Para ello partimos de la solución anterior, de la que tuvimos que extraer exactamente 33.443 ml, lo que realizamos con pipetas de doble enrase de 10, 5 y 1 ml y micropipetas de 50 y 5 microlitros.

Seguidamente añadimos al matraz agua bidestilada en cantidad suficiente, hasta el enrase del matraz de 1000 ml.

A continuación agitamos cuidadosamente y guardamos el matraz tapado con el correspondiente tapón a esmeril, en ambiente frío y al abrigo de la luz, (refrigerador del laboratorio, temperatura media 4°C.)

A partir de esta solución que contenía exactamente 1 gr de cadmio por litro = 1000 ppm, preparamos las disoluciones siguientes

100 ppm	=	100 mg/l	
10 ppm	=	10 mg/l	
1 ppm	=	1 mg/l	
0.1 ppm	=	0.1 mg/l	= 100 microgramos/l
0.01 ppm	=	0.01 mg/l	= 10 microgramos/l (Límite de concentración tolerado en las Normas Internacionales sobre las aguas potables. OMS. 1971)

Tomamos cinco matraces aforados de 100 ml con tapón a esmeril y los rotulamos debidamente con la concentración de cadmio en ppm a que iban destinados. A continuación tomamos cinco pipetas de doble enrase de 10 ml que fueron asimismo debidamente marcadas. Esto se hizo como precaución para evitar utilizar en las preparaciones sucesivas distintas pipetas para una misma concentración, ya que con estas soluciones preparadas siempre al día y desechadas al terminar cada jornada de trabajo, se utilizaron siempre para preparar cada solución el mismo matraz aforado de 100 ml y la misma pipeta de doble enrase de 10 ml.

Para la preparación de la solución de 100 ppm partimos de la solución patrón tipo citada con anterioridad de 1000 ppm de cadmio, de la que tomamos con la pipeta de doble enrase de 10 ml esta cantidad, y con las precauciones habituales la depositamos en el matraz aforado de 100 ml que llevaba rotulada la inscripción "cadmio 100 ppm".

Acto seguido y con el frasco lavador de pico fino hicimos pasar unos 50 ml de agua bidestilada por la pipeta empleada a fin de arrastrar hacia el matraz todo el líquido contenido en la misma, enrasando a continuación el matraz aforado hasta los 100 ml añadiendo el agua bidestilada necesaria.

Las cuatro soluciones restantes fueron preparadas siguiendo el mismo procedimiento, es decir la de 10 ppm fué preparada a partir de la de 100 ppm, la de 1 ppm a partir de la de 10 ppm y así sucesivamente.

La dilución empleada constante para todas las disoluciones fué de 1:10, haciéndose así, para evitar el error que supondría tomar cantidades ínfimas de la solución madre para la preparación de soluciones patrón de pequeñísima concentración, como en nuestro caso, error que sería siempre mayor al empleo de disoluciones sucesivas, ya que preparadas todas en matraces de 100 ml precisaban 10 ml de la solución 10 veces más concentrada, obteniéndose

se en cinco diluciones cantidades de 0.01 ppm, que de hacerse por procedimientos más directos precisarían medir con igual exactitud cantidades de la solución tipo (1000ppm) del orden de algunos microlitros.

## TECNICA PARA LA PREPARACION DE LAS SOLUCIONES PRECIPITANTES

Si siguiendo las instrucciones de la técnica de Gotó, para una cantidad de 0.1 gr de cadmio o inferior, debe emplearse un volumen de solución del orden de 150 ml y la cantidad de reactivo (solución acuosa de ácido antranílico) - debe ser de 25 ml.

En este punto hacemos observar que Gotó al prescribir las anteriores - cantidades de solución de cadmio por un lado y de reactivo de ácido antranílico, se propuso asegurarse de que en ningún momento pudiera producirse - la precipitación simultánea del antranilato de cadmio con la del ácido antranílico, que como ya es conocido tiene una solubilidad muy baja en el - agua.

Queremos destacar que el reactivo propuesto por Gotó integrado por una solución acuosa al 3% de ácido antranílico, corresponde a una solución saturada a la temperatura normal de laboratorio (20°C) por cuyo motivo, aún guardando la solución de ácido antranílico en un frasco con tapón a esmeril, teniendo el cuidado de no ensuciar el cuello y el tapón del frasco y sacando la cantidad necesaria de solución de ácido antranílico mediante la introducción de una pipeta seca siempre se corre el peligro de que al quedar una pequeña cantidad de solución en el cuello del frasco y junto al tapón, se evapore el agua y dé lugar a la cristalización de ácido antranílico que luego nos contaminaría los precipitados cristalinos de antranilato de cadmio.

Por lo tanto tomando esta precaución en el manejo de la solución de - ácido antranílico y con el detalle de la precaución recomendada por Gotó de utilizar 150 ml de la solución problema de cadmio y 25 ml de la solución - acuosa, queda totalmente alejado y excluido el peligro de contaminación de los precipitados cristalinos de antranilato de cadmio.

Dicho cuanto antecede operamos de la siguiente manera:

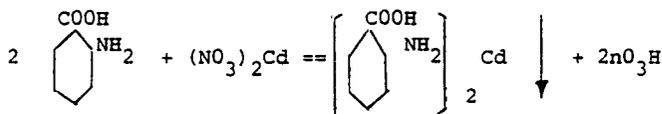
En un matraz Erlenmeyer provisto de tapón esmerilado de 250 ml se vierten los 150 ml de la solución valorada de cadmio.

Seguidamente se añaden 25 ml de la solución reactivo de ácido antranílico al 3%.

Después de tapar el matraz, se agita el conjunto, y se conecta a continuación a esmeril el matraz Erlenmeyer con un refrigerante de reflujo adecuado.

Seguidamente calentamos el matraz con la solución precipitante en baño maría a ebullición durante una hora. El objeto de esta operación es asegurar la reacción de las cantidades eventualmente pequeñas de cadmio que pudieran contener las soluciones problema, reaccionan cuantitativamente con el ácido antranílico, que se encuentra presente en exceso.

Desde el punto de vista teórico no podemos olvidar que la reacción de precipitación del antranilato de cadmio debe producirse por desplazamiento del equilibrio de la ecuación química siguiente hacia la derecha y como consecuencia de la subsiguiente separación precipitante del cadmio presente:



Obsérvese que al precipitar el antranilato de cadmio, queda libre ácido nítrico y en consecuencia el pH de la solución se desplaza hacia la zona ácida.

Según nuestras comprobaciones y dependiendo de las cantidades de cadmio presentes en las soluciones patrón, el pH en el momento indicado oscilaba entre 3.5 y 4.5.

Teniendo en cuenta como decimos más arriba que según Gotó el líquido - precipitante debe tener un pH óptimo de 5.23, es por lo que añadimos solución de NaOH 0.1 N, en cantidad suficiente para dejar el pH definitivo a 5.23.

El contenido del matraz Erlenmeyer donde se ha llevado a cabo la precipitación se pasa a un embudo de decantación con la parte inferior en forma cilíndrica, hecho que deriva de que experimentalmente pudimos comprobar que al acumularse los cristales de antranilato de cadmio en la parte inferior de los embudos, la forma cilíndrica de los mismos en su parte inferior facilita su aspiración con la pipeta Pasteur, para ser colocados acto seguido en un cristal porta objetos para su observación al microscopio.

Al margen de esta técnica, muy aconsejable cuando las cantidades de cadmio presentes en el agua son relativamente importantes, por ejemplo superiores a 10 ppm, caso de que se observe que el antranilato de cadmio no se separe en el fondo del embudo de decantación, aconsejamos entonces el empleo de nuestras cámaras de microcristalización, en las que después de una escrupulosa limpieza, colocaremos una gota de la solución precipitante.

Después de colocadas las cupulitas, se dejan los portaobjetos en reposo a la temperatura del laboratorio, durante una noche.

Al día siguiente se observa a pequeño aumento en el microscopio si se ha producido alguna cristalización.

En caso positivo, se coloca un cubreobjetos y se prosigue la observación de los cristales hasta escoger el aumento más adecuado (debe tenerse en cuenta en este punto la consabida relación inversa profundidad de foco - amplificación). En caso negativo pueden colocarse los portaobjetos cubiertos con las cupulitas en el frigorífico a + 4°C, repitiendo la observación al microscopio después de transcurrida una noche.

Debemos destacar, que siguiendo esta técnica hemos podido detectar la presencia de cristales de antranilato de cadmio en soluciones conteniendo - 1 ppm, concentración realmente notable para un proceso analítico de precipitación.

También hacemos observar que esta concentración de 1 ppm es precisamente 100 veces mayor que el máximo tolerado por las Normas Internacionales del agua potable (OMS ; 1971), es decir 0.01 ppm, lo que quiere decir que combinando la técnica propuesta por nosotros de precipitación del cadmio al estado de su sal con el ácido 2-amino benzoico, o antranilato, con un proceso - previo de concentración del agua que permita pasar de 1000 ml a 10 ml (operación perfectamente practicable como detallamos más abajo, operando con un aparato concentrador Buchi), precisando partir por tanto de una cantidad de muestra inicial de 2500 ml para la obtención de los 25 ml necesarios para seguir la técnica propuesta anteriormente, alcanzando de este modo la identificación del cadmio en el agua hasta los límites máximos tolerados por las Normas Internacionales sobre el agua de bebida (OMS, 1971), que para el cadmio señalan 0.01 ppm, hecho en nuestra modesta opinión realmente muy significativo para una técnica de identificación micrográfica, toda vez que se

alcanza la sensibilidad de otras técnicas si bien de gran valor desde el punto científico (espectrofotometría de absorción atómica) difíciles de llevar a la práctica en laboratorios poco dotados o en zonas de trabajo apartadas.

## OBTENCION DEL ANTRANILATO DE CADMIO EN FORMA CRISTALINA

En ensayos de orientación iniciales ya pudimos comprobar que efectivamente según las experiencias de Gotó, a pH 5.23 el antranilato de cadmio precipita en forma cristalina y característica aun a elevadas diluciones, por cuyo motivo el propio Gotó hace observar que la precipitación del cadmio - al estado de antranilato tiene la suficiente insolubilidad para dar lugar a determinaciones gravimétricas.

Partiendo de esta observación y disponiendo en nuestro laboratorio de cámaras de microcristalización, decidimos investigar hasta que límite podíamos alcanzar en la identificación del cadmio, por ejemplo en un agua presuntamente potable.

Para ello dispusimos varias de nuestras células de microcristalización con diferentes concentraciones decrecientes de cadmio con las características siguientes:

célula nº 1	solución de 100 ppm de Cd	1 gota
célula nº 2	solución de 10 ppm	1 gota
célula nº 3	solución de 1 ppm	1 gota
célula nº 4	solución de 0.1 ppm	1 gota
célula nº 5	solución de 0.01 ppm	1 gota

Debemos observar que en ensayos complementarios pudimos comprobar la veracidad de la afirmación de Gotó en el sentido de que el pH de la solución precipitante es de extraordinaria importancia, toda vez que de operar a otros pH diferentes del indicado por Gotó de 5.23 para el antranilato de cadmio no se obtiene precipitado alguno si existe más de una unidad de pH de diferencia.

Destacamos el detalle de que el valor de pH lo da Gotó (1938), precisamente con dos decimales, hecho poco frecuente en química inorgánica analítica y en cadmio mucho más frecuente y por lo tanto menos destacable si operamos en bioquímica, campo en el que como ya es de todos sabido, las variaciones de la segunda decimal del pH tienen muchas veces gran trascendencia, (recordamos a este objeto el caso del pH de la sangre).

Al propio tiempo aprovechamos este punto de nuestro trabajo para destacar lo delicado que resulta alcanzar el punto exacto del pH del líquido precipitante, sensible inclusive a cantidades de 0.05 ml de solución de sosa 0.1 N o de ácido clorhídrico 0.1 N.

## FLUORESCENCIA DEL ACIDO ANTRANILICO Y DEL ANTRANILATO DE CADMIO

Al observar al microscopio los cristales de antranilato de cadmio que habíamos obtenido a partir de diferentes soluciones de nitrato de cadmio, y los cristales que accidentalmente se nos formaban en las disoluciones acuosas saturadas de ácido antranílico pudimos constatar un hecho no descrito en la bibliografía que hasta la fecha ha llegado a nuestras manos.

Nos referimos concretamente a que tanto los cristales de antranilato de cadmio como los del ácido antranílico son intensamente fluorescentes, propiedad ésta que también se pone de manifiesto en las soluciones acuosas correspondientes.

Partiendo de esta observación original, hemos podido captar imágenes microscópicas de los cristales de los dos referidos productos en las que se pone de manifiesto que ambos son intensamente fluorescentes:

a) El ácido antranílico iluminado con la luz procedente del microscopio, muestra una intensa fluorescencia amarillo verdosa.

b) El antranilato de cadmio contrariamente muestra una fluorescencia de menor intensidad y con un matiz más amarillento.

c) El hecho de que los cristales de antranilato de cadmio tengan la referida fluorescencia tiene extraordinaria importancia científica y desde el punto de vista práctico toda vez que permite la identificación de cristales de tamaño mínimo presentes en un determinado campo, hecho que confiere, como indicamos más arriba una gran sensibilidad al método.

Resumiendo, podemos afirmar que por observación del antranilato de cadmio cristalizado en el microscopio provisto de iluminación U.V. (lámpara de mercurio a elevada presión), puede identificarse aquel producto con toda perfección y seguridad, y al propio tiempo diferenciarle de cualquier cristal contaminante de ácido antranílico, hecho imposible de que ocurra dadas las precauciones reseñadas más arriba al mezclar la solución de sal de cadmio con la del ácido antranílico.

La diferencia entre la fluorescencia entre los dos tipos de cristales es indudablemente manifiesta.

Podría objetarse que quizá en nuestros trabajos hemos utilizado un microscopio de un modelo muy especial, reciente y provisto de los más destacados perfeccionamientos, pero también podemos afirmar y se comprende fácilmente que con un microscopio de tipo corriente, o más sencillo, también podrían observarse y distinguirse perfectamente los cristales de antranilato de cadmio, de los de ácido antranílico.

En el supuesto de que sólo se dispusiera de una lámpara de U.V. tipo Wood, observamos directamente en esta luz las presuntas preparaciones de cristales de antranilato de cadmio, ya se apreciarían los puntos brillantes correspondientes a los cristales fluorescentes.

OBSERVACION DEL ANTRANILATO DE CADMIO Y DEL ACIDO ANTRANILICO CON EL DISPOSITIVO DE CONTRASTE DE INTERFERENCIA "T".

Ya indicamos con anterioridad que nuestro microscopio, dispone de los prismas de Wollaston para observar los cristales en contraste de interferencia T y valerse de las ventajas que este sistema de iluminación por transparencia comporta.

En las microfotografías, pueden apreciarse los cristales de antranilato de cadmio y de ácido antranílico iluminados con el referido dispositivo de interferencia.

Huelga destaquemos como se mejora la calidad de las imágenes y el indudable interés científico de las mismas.

## OBSERVACION MICROSCOPICA DE LOS PRECIPITADOS CRISTALINOS

Hacemos constar que todo cuanto detallamos para el exámen de los cristales de antranilato de cadmio al microscopio es válido también para la observación microscópica de los cristales del sulfato de plomo.

Queremos decir con ello que al referirnos al plomo, omitiremos esta parte que incluimos junto al cadmio.

En nuestro laboratorio, para estos trabajos de micrografía hemos utilizado un microscopio de la firma LEITZ (Wetzlar) tipo DIALUX, provisto de lámpara para de mercurio a muy alta presión de 50 W para los trabajos de epiluminación con luz ultravioleta y una lámpara de incandescencia de halogenos a 12 V 100 W para los trabajos de transiluminación con luz blanca.

El microscopio DIALUX referido, está provisto de cámara de microscopio totalmente automática para los trabajos de microfotografía, del tipo ORTO-WAT W.

Para no extender innecesariamente este trabajo omitimos la reseña de todos los accesorios de que va provisto dicho microscopio DIALUX, que prácticamente permite la obtención de microfotografías en B y N y color, tanto con luz blanca y U.V. También debemos reseñar que en la óptica de dicho microscopio va incluido el dispositivo de contraste de interferencia T para luz - por transparencia constituido esencialmente por dos prismas de Wollaston.

El prisma Wollaston consta de dos prismas mutuamente pegados cuyos ejes cristalográficos forman un angulo recto, de forma que al incidir perpendicularmente un rayo luminoso, se fracciona en dos rayos polarizados de manera perpendicular entre si. Colocando el doble prisma entre dos polarizadores - cruzados y con luz blanca, aparecen unas bandas de interferencia coloreadas, en la imagen. La magnitud de la descomposición del rayo, está calculada de forma que se mantiene por debajo del poder de definición del microscopio, - razón por la que no se origina doble imagen visible.

Disponiendo de estos elementos, es posible presentar microfotografías obtenidas por diferentes vías, a saber:

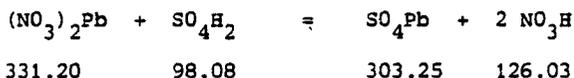
- a) microfotografías en blanco y negro con luz blanca normal
- b) microfotografías en blanco y negro con luz blanca y dispositivo de contraste de interferencia T (prismas de Wollaston).
- c) microfotografías en color con el dispositivo de interferencia T (prismas de Wollaston)
- d) microfotografías en color e iluminación ultravioleta.

En cada caso especificamos el sistema empleado para la obtención de - las correspondientes microfotografías.

IDENTIFICACION DEL PLOMO POR PRECIPITACION CRISTALINA Y OBSERVACION MICROSCOPICA DEL SULFATO DE PLOMO

En la parte bibliográfica ya nos hemos extendido en los detalles sobre las propiedades del sulfato de plomo, sal que se caracteriza por su extraordinaria insolubilidad en el agua, insolubilidad acrecentada por la presencia moderada del ión común sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

Por ello en el supuesto de que partamos de una solución valorada de nitrato de plomo relativamente diluido, es decir correspondiente a 100 ppm, - añadiéndole ácido sulfúrico 0.1 N, tendremos la siguiente ecuación estequiométrica:



De ella se deduce que operando con 10 ml de solución de nitrato de plomo  $(NO_3)_2Pb$  al 0.16 por mil (equivalente a un contenido en plomo de 100 ppm, 0.1 por mil) y añadiéndoles 10 ml de ácido sulfúrico  $SO_4H_2$  0.1 N = 0.049 g/10 ml, tendremos la seguridad de no solamente precipitar el sulfato de plomo sino que además hay suficiente ácido sulfúrico libre para mantener en vigor el referido efecto insolubilizante derivado de la presencia del ión común.

En las microfotografías obtenidas que acompañan al trabajo original - - pueden apreciarse las imágenes microscópicas del sulfato de plomo cristalizado obtenido a las siguientes concentraciones:

solución de sulfato de plomo	100 ppm de plomo
solución de sulfato de plomo	10 ppm de plomo
solución de sulfato de plomo	1 ppm de plomo
solución de sulfato de plomo	0.1 ppm de plomo. Máximo tolerado por las Normas OMS.

Ahora bien, teniendo en cuenta la posibilidad experimental que nos facultaba operar con el microscopio LEITZ (Dialux) provisto de dispositivo de Interferencia T (prismas de Wollaston), ello nos ha permitido obtener también una serie de microfotografías con gran poder de definición, toda vez que la imagen de los cristales del sulfato de plomo queda perfectamente delimitada en fondo negro.

Estos cristales tienen una imagen muy característica y constante por cuyo motivo, como puede apreciarse en nuestras microfotografías en la solución conteniendo 100 ppm la imagen de los cristales es muy visible y característica disminuyendo lógicamente la cantidad de cristales presentes al aumentar la dilución hasta alcanzar una ppm, en cuyo caso se aprecian muy pocos cristales aunque característicos.

Teniendo en cuenta que las Normas Internacionales sobre el agua de bebida (O.M.S., 1971), toleran un máximo de 0.1 ppm. de plomo, ello significa que la concentración previa de la muestra a examinar de 1000 ml a 100 ml ya

nos faculta la observación de 0.1 ppm que acabamos de indicar.

Para terminar debemos poner en evidencia que desde el punto de vista - científico y por vía exclusivamente química hemos alcanzado una sensibilidad en la detección del plomo que supera a la de la espectrofotometría de absorción atómica empleando la técnica de aspiración a la llama.

Ahora bien, debemos reconocer que por espectrofotometría de absorción atómica operando según el método clásico de extracción que se cita en el capítulo correspondiente a la determinación del cadmio y el plomo por espectrofotometría de absorción atómica, pueden alcanzarse menores límites de detección, pero de todos modos la complejidad de la técnica, lo engorroso de las operaciones de extracción y preparación, que por otra parte es una técnica que puede ser muy aconsejable en ciertas circunstancias como en el caso de determinaciones múltiples y de rutina, dificultan su aplicación práctica.

#### DETALLES EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCION PRACTICA DE LAS MICROCRISTALIZACIONES

En el caso de observar la precipitación del sulfato de plomo a partir de una solución de nitrato de plomo conteniendo 100 ppm de plomo, inmediatamente después de haber mezclado la solución de nitrato de plomo con el ácido sulfúrico 0.1 N, colocamos una gota del conjunto en un portaobjetos.

Después de unas horas de reposo y de aplicar un cubreobjetos, se observa al microscopio y se obtienen las microfotografías que se precisen.

Cuando se utilicen disoluciones de nitrato de plomo más diluidos después de mezcladas con la solución de ácido sulfúrico 0.1 N en muchas ocasiones, después de transcurrido el plazo de una hora a la temperatura ordinaria todavía no se aprecia la formación de cristales de sulfato de plomo, en cuyo caso es aconsejable colocar el portaobjetos con la gota a examinar cubierta con una de nuestras cupulitas y guardar el conjunto a + 4°C en el frigorífico durante una noche.

Al día siguiente se pasa a la observación en el microscopio y a la obtención en su caso de las microfotografías.

Damos por sobreentendido que llegado el caso se tendrán en cuenta las relaciones entre:

- a) Tamaño real de los cristales
- b) Ocular y objetivos empleados
- c) Amplificaciones derivadas del proceso de reproducción fotográfica.

Partiendo de estos tres parámetros es como se consigue la correcta caracterización de cada una de las microfotografías.

e) DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA CRISTALIZACION DE PEQUEÑAS MUESTRAS QUE REQUIEREN LARGOS PERIODOS DE REPOSO

En la mayoría de trabajos fundamentales que se refieren a la obtención de muestras cristalizadas con la mayor perfección para luego ser destinadas a la determinación del punto de fusión, estructura cristalina y demás propiedades físicas de las especies químicas puras, como el espectro de absorción molecular, en el ultravioleta, a la luz normal y en el infrarrojo, se reseñan técnicas muy precisas para la obtención de cristales lo más perfectos posibles.

Desde el punto de vista de la química clásica ya son conocidos los tres requisitos fundamentales de espacio, reposo y tiempo, al que nosotros añadimos el de mantenimiento de la concentración de la mezcla cristalizante.

En este sentido cuando pretendemos obtener una pequeña muestra de cristales (ordinariamente sólo observable al microscopio), a partir de una o dos gotas del líquido, nos ha dado muy buen resultado el empleo de las cupulitas de cristal, convenientemente y ajustadas con los bordes tratados con vaselina filante, lo que permite un perfecto cierre de la unión cúpula-portaobjetos y por otra parte su fácil despegamiento para la observación al microscopio con o sin aplicación de cubreobjetos. Este sencillo dispositivo nos ha prestado grandes servicios en la obtención y ulterior observación de los cristales de antranilato de cadmio y de sulfato de plomo, evitando así el peligro de desecación de las gotas de líquido precipitante y la subsiguiente contaminación, como en el caso del antranilato de cadmio por cristales de ácido antranílico.

Este peligro no lo teníamos en el caso de los cristales de sulfato de plomo, pero si podemos afirmar que los cristales de sulfato de plomo obtenidos en el seno de la solución acuosa tienen una indudable nitidez, y la posibilidad de microfotografiar cristales aislados con toda perfección.

Por otra parte este dispositivo experimental puede aplicarse a cualquier otro tipo de microcristalizaciones, que requieren largos plazos de tiempo o inclusive prolongadas permanencias en el armario frigorífico.

## f) IDENTIFICACION DEL CADMIO Y EL PLOMO AL ESTADO DE SULFUROS

C A D M I O

Como indicamos en la parte bibliográfica, nosotros tanto para la identificación del cadmio como para la del plomo al estado de sulfuro, nos ha dado mejores resultados la realización de la precipitación del sulfuro en el seno del papel.

Además hemos introducido la modificación experimental de operar con trozos de papel de filtro para análisis, de diseño cuadrado, es decir cuadros - con un centímetro de lado.

Sujetándolos con unas pinzas adecuadas los colocamos sobre una placa de cristal y en cada uno de los recuadros, colocamos una gota de las soluciones patrón de nitrato de cadmio con las concentraciones siguientes:

1000 ppm	de cadmio metal
100 ppm	de cadmio metal
10 ppm	de cadmio metal
1 ppm	de cadmio metal
0.1 ppm	de cadmio metal
0.01 ppm	de cadmio metal

testigo en blanco.

Una vez aplicadas las soluciones anteriores utilizando un cuentagotas para cada solución, colocamos la placa de cristal en la estufa programada a 40°C. Al cabo de 30 minutos se había producido la desecación de las soluciones aplicadas.

Retiramos la placa de la estufa, dejamos enfriar y añadimos sobre cada recuadro de papel una gota de solución de sulfuro sódico al 20%.

En este punto originariamente seguimos la técnica de volver a desecar los recuadros de papel en la estufa a 40°C., técnica que nos dió mal resultado, toda vez que obteniéndolas sin desecar, es decir recién añadida la solución de sulfuro sódico, pueden apreciarse con toda nitidez las diferentes intensidades del tono amarillo propio del sulfuro de cadmio. (Las fotografías originales son en color).

También puede apreciarse que la concentración de 0.1 ppm de cadmio metal es perfectamente apreciable por el color amarillo del sulfuro de cadmio. En cuanto a la concentración de 0.01 ppm presenta todavía una coloración amarillenta de escasa intensidad sólo apreciable por comparación con el recuadro testigo en blanco.

Debemos observar también que estos recuadros conteniendo el sulfuro de cadmio precipitado son intensamente fluorescentes cuando se observan con iluminación de la lámpara de U.V.

Por otra parte destacamos como el hecho de haber realizado las reacciones de precipitación del sulfuro de cadmio en los recuadros de papel y no en trozos con mayor superficie muestra la ventaja evidente de poder apreciar mejor el contraste de colores entre los recuadros y la placa de cristal de fondo, además es probable que sometiendo a la desecación los recuadros de -

papel de filtro conteniendo el sulfuro de cadmio, se produzca una adsorción del referido producto por parte de la celulosa del papel alterando el color amarillo propio del sulfuro de cadmio, color que por otra parte es sabido - que varía de tonalidad por las más variadas influencias

En todo caso destacamos que operando como hemos indicado se consigue un tono amarillo muy característico.

En caso de depositar sobre un mismo recuadro de papel además de 1 ppm de cadmio 1 ppm de plomo (ambos al estado de sulfuro), se puede apreciar - aunque no con mucha precisión el cambio de matiz que se produce al precipitar simultáneamente los dos sulfuros.

Este matiz especial formado por la precipitación simultánea del sulfuro de cadmio y el sulfuro de plomo puede prestar una ayuda indudable en los casos de presencia de cadmio y plomo en un agua y dando lugar a una mancha de precipitación con características similares a la referida.

P L O M O

Para la identificación de las manchas producidas por la precipitación del sulfuro de plomo negro, hemos seguido el mismo procedimiento que reseñamos para el sulfuro de cadmio y que por tanto omitimos para no incurrir en repeticiones innecesarias.

Los recuadros de papel fueron impregnados cada uno con soluciones patrón de nitrato de plomo, de idéntica concentración que las de cadmio decrecientes y 10 veces menores cada una que la anterior de 1000 ppm a 0.01 ppm más un blanco testigo.

Siguiendo con la misma técnica descrita para el cadmio y empleando la misma solución precipitante de sulfuro sódico al 20%, obtuvimos la escala de tonalidades (en este caso, en negro) en la que como en el caso del cadmio, puede apreciarse perfectamente 0.1 ppm de plomo y con cierta dificultad 0.01 ppm.

Las mismas observaciones que detallamos en la parte experimental para el sulfuro de cadmio, son aplicables al sulfuro de plomo, por cuyo motivo - y a tipo de resumen recordamos aquí que es aconsejable desecar los recuadros de papel después de aplicadas las soluciones patrón de nitrato de plomo y en cambio practicar las fotografías antes de desecar, una vez aplicada la solución de sulfuro sódico, técnica que se manifiesta también más favorable en el caso del plomo.

Antes de terminar este apartado debemos destacar que los papeles de filtro impregnados de sulfuro de plomo no presentan fluorescencia a la luz ultravioleta al contrario de lo que ocurría en el caso del sulfuro de cadmio.

VENTAJAS EXPERIMENTALES DERIVADAS DEL EMPLEO DE LOS RECUADROS DE PAPEL DE FILTRO TANTO PARA EL SULFURO DE CADMIO COMO PARA EL SULFURO DE PLOMO

Después de las notas experimentales que acabamos de reseñar, hemos puesto de manifiesto que tanto en el caso del cadmio como en el caso del plomo identificados previa precipitación al estado de sulfuros, es favorable la desecación de los recuadros de papel de filtro antes de aplicar la solución precipitante de sulfuro sódico.

Este pequeño detalle experimental facilita al margen de todo lo indicado la eventual concentración de la solución de cadmio o de plomo a analizar, caso de que sus contenidos en cadmio o plomo fueran inferiores a 1 ppm.

En este caso y en el supuesto de que por cualquier circunstancia imprevisible no pudiera llevarse a cabo una concentración de la muestra de agua inicial, tenemos la posibilidad de ir aplicando sucesivamente gotas del agua a analizar o de la solución testigo con un contenido en cadmio o plomo inferior a 1 ppm hasta tanto que el recuadro de papel de filtro de lugar a una reacción positiva, bien sea de sulfuro de cadmio, bien de sulfuro de plomo.

Este elemental artificio, al margen de su indudable simplicidad, permite aun disponiendo de escasos elementos de trabajo, alcanzar en estas determinaciones, límites de detección verdaderamente equiparables a las conseguidas con el espectrofotómetro de absorción atómica.

## CONCLUSIONES

1.- En primer lugar se hace un estudio bibliográfico exhaustivo sobre el significado de la presencia del cadmio y el plomo en las aguas de consumo humano, destacando la importancia que tiene desde el punto de vista toxicológico.

2.- Se incluye un nuevo diseño para el sistema periódico de los elementos en el que se pone de manifiesto de manera muy clara la posición del cadmio y del plomo en el grupo que corresponde a cada uno de ellos (II b y IV b). Al mismo tiempo se especifican las estructuras electrónicas de cada uno de ellos.

3.- Se da un resumen bibliográfico completo de todas las técnicas de más actualidad para la determinación del cadmio y el plomo en las aguas de consumo humano.

4.- Se estudian las técnicas para la preparación de las soluciones patrón de cadmio y de plomo, así como la estabilidad y conservación de las mismas.

5.- De los estudios precedentes se llega a la conclusión de la necesidad de encontrar si es posible, técnicas exactas y precisas para determinar el cadmio y plomo en las aguas de consumo humano, al margen de las ya conocidas y en uso por espectrofotometría de absorción atómica.

6.- Se reseña con detalle la técnica seguida y aparatos empleados para la captación de muestras de agua, en los ríos y lagos a diferentes profundidades.

7.- Partiendo de soluciones patrón de cadmio y plomo con estabilidad y conservación definidas, se llevan a cabo determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica, detallando la precisión y exactitud alcanzadas.

8.- Se incluye un estudio experimental detallado para la identificación del cadmio en las aguas de consumo por precipitación cristalina y observación microscópica del cadmio al estado de su sal con el ácido 2-amino-benzóico, precisando la sensibilidad del método y dando cuenta por vez primera de la fluorescencia de dicha sal.

9.- Se detalla la técnica experimental para la identificación del plomo en las aguas de consumo por precipitación cristalina y observación microscópica del mismo, al estado de sulfato.

10.- Tanto en el caso de la sal de cadmio del ácido 2-aminobenzoico como en el del sulfato de plomo se alcanzan identificaciones de gran exactitud a concentraciones menores a 1 ppm en todo equiparables a las conseguidas por espectrofotometría de absorción atómica.

11.- Al propio tiempo se da cuenta de la identificación del cadmio y del plomo por precipitación al estado de sulfuros, precipitación que se realiza en el seno de recuadros de papel de filtro, demostrando por vez primera que el sulfuro de cadmio precipitado en estas condiciones presenta una elevada fluorescencia. Por estas vías se alcanza la identificación del cadmio y el plomo, también a concentraciones de 1 ppm e inferiores.

12.- Durante el desarrollo de los trabajos precedentes, se dan a conocer dispositivos especiales que permiten la obtención de precipitados cristalinos en condiciones adecuadas para luego ser observados al microscopio, al presentarse los cristales obtenidos en forma de cristales unitarios con gran nitidez y facilitando ulteriormente cualquier trabajo de cristalografía estructural que quisiera desarrollarse.

13.- Finalmente se incluye la reseña de trabajos consultados alcanzándose la cifra de 144 citas en total.

B I B L I O G R A F I A  
=====

- 1.- ADAMS R.G., HARRISSON J.T.  
The development of cadmiun induced proteinuria, impaired renal func  
tion and osteomalacia in alkaline battery workers.  
Quart.J.Med. (1969) 38 : 425
- 2.- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION  
Standard Methods for the examination of water and wastewater.  
Amer. Publ. Health Assoc. 13 th ed. (1971).
- 3.- ARSAC F., BOUDENE C.  
Recherche de plomb dans les petits pots destines a l'enfance.  
Med. et Nutrit. (1977) 13 (1):41.
- 4.- BAUCHINGER M., SCHEMID E., EINBROOT H., DRESP J.  
Chromosome aberrations in lymphocytes after occupational exposure  
to lead and cadmiun.  
Mutation Res. (1976) 40 (1):57.
- 5.- BAUER M.M., SCAD L.E.  
Un cas mortel d'intoxication aigüe par le cadmium.  
Arch.Mal.Prof. (1956) 17 (1):93.
- 6.- BAUM J., WORTHEN H.G.  
Induction of amyloidosis by cadmium.  
Nature (1967) 212:1040
- 7.- BENGTSOON B.E., CARLIN C.H., LARSSON A., SVANBERG O.  
Vertebral damage in minnows, phoxinus phoxinus l. exposed to cadmium.  
Ambio. Swed. (1975) 4 (4):166.
- 8.- BENDIT D.A., LEONARD E.N., CHRISTENSEN G.M., FIANDT J.T.  
Toxic effects of cadmium on three generations of brook trout (salve  
linus fontinalis)  
Trans. Amer. Fish. Soc. (1976 105 (4):550.
- 9.- BETON D.C., ANDREWS G.S., DAVIES H.J., HOWELS L., SMITH G.F.  
Acute cadmiun fumé poisoning. Five cases with one death from renal  
necrosis.  
Brit. J. Industr. Med. (1966) 23 (4) 292.
- 10.- BLEJER H.P., CAPLAN P.E., ALCOCER A.E.  
Acute cadmium fume poisoning in welders a fatal and a nonfatal ca-  
se in California.  
California Med. (1966) 105 (4):290.
- 11.- BODGEN J.D., SING N.P., JOSEWOF M.  
Cadmium, lead and zinc concentrations in whole blood samples of  
children.  
Environment. Sci. Technol. (1974) 8 (8):740.
- 12.- BONNELL J.A.  
Cadmium poisoning.  
Ann. Occup. Hyg. (1965) 8 (1):45.

- 13.- BOPPEL B.  
Blei-und cadmium-gehalte von lebensmitteln. II Blei-und cadmium-gehalte von fertigsuppen.  
Z. Lebensmittel-unters. V.Forch. (1976) 161 (2):111
- 14.- BUCKUP H.  
Empfehlungen für die arbeitsmedizinische Überwachung von cadmium exponierten.  
Zbl. Arb. Med. Arb. Schutz. (1975) 25 (2):45.
- 15.- CALAPAJ G.G.  
Ricerca di laboratorio sull'inquinamento chimico dei mitili. II cadmio zinco  
Ig. Mod. (1974) 67 (2):136.
- 16.- CARREAU J.P., MAZLIAK P.  
Effets de certains metaux lourds sur la respiration de mitochondries animales ou vegetales.  
Cah. Nutrit. Diet. (1977) 12 (1):45.
- 17.- CERRLEY J.E., COLEMAN R.L.  
Cadmium toxicity and accumulation in southern naiad.  
Bull. Environment. Contamin. Toxicol. (1973) 9 (2):100.
- 18.- CHARLOT G. (Tr. HERRANZ M.)  
Análisis Químico Cualitativo rápido de cationes y aniones. (1969)
- 19.- CHELAPAN S., PEDERSEN K.B., PLAZA H.  
Mercury and cadmium concentration in milk in Puerto Rico.  
J. Radional. Chem. (1976) 32 (1):173.
- 20.- CHIAPPINO G., PERNIS B.  
Effetti del cadmio sul catabolismo renale delle proteine  
Med. del Lav. (1970) 61 (8-9):424.
- 21.- CLUBB R.W., GAUFIN A.R., LORDS J.L.  
Acute toxicity cadmium studies upon nine species of aquatic insects.  
Environment. Res. (1975) 9 (3):333.
- 22.- COLEMAN D.M., VANATTA R.E., KLATT L.N.  
Device for field determination of selected heavy metals in natural waters.  
Environment. Sci. Technol. (1972) 6 (5):452.
- 23.- CORNELIUSSEN P.E.  
Pesticide residues in total diet samples.  
Pestic. Monit. (1970) 4:89.
- 24.- CREASON J.P., McNULTY O., HEIDERSCHEIT L.T., SWANSON D.H., BUECHLEY R.W.  
Trace substances in environmental health.  
Ed. Univ. of Missouri Press. (1972)
- 25.- DUGGAN R.E.  
Regulatory control of pesticide residues in foods.  
J. Dairy. Sci. (1971) 54:695.

- 26.- DUNGEMAN H., BORELLI S., WIHMANN N.  
Über kupfer, und kadmium-kontaktexzeme bei schweisssern, schleifern  
galvanisuren und ähnlichen berufgruppen.  
Arb. Med. Soz. Med. Arch. (1972) 7 (4):85.
- 27.- DUNPHY B.  
Acute occupational cadmium poisoning. A critical review of the li-  
terature.  
J. Occup. Med. (1967) 9 (1):22
- 28.- DYER R.D., BORN G.S., KESSLER W.V.  
The distribution of cadmium 115m in mongolian gerbils.  
Environment. Letters (1974) 7 (4):353.
- 29.- EATON J.G.  
Chronic cadmium toxicity to the bluegill (*lepomis macrochirus ra-  
finesquel*).  
Trans. Amer. Fish. Soc. (1974) 103:729.
- 30.- EHRLICHER H.  
Zur vorsorgeuntersuchung kadmiumexponierter  
Zbl. Arb. Med. Arb. Schutz. (1975) 25 (12):363.
- 31.- ELIA. V.J., MENDEN E.E., PETERING H.G.  
Cadmium and nickel, common characteristics of lettuce leaf and to-  
bacco cigarette smoke.  
Environment. Letters. (1973) 4 (4):317.
- 32.- ESSING H.G., SCHALLER K.H., SZADROWSKI D., LEHNERT G.  
Ussuelle kadmiumbelastung durch nahrungsmittel und getränke.  
Arch. Hyg. Bakteriол. (1969). 6:490.
- 33.- FAYLE H.D.  
Studies in the toxicology of cadmium.  
Dissert. Abstr. (1964) 25 (4): 2201.
- 34.- FLICK D.F., KRAYBILL H.F., DIMITROFF J.M.  
Toxic effects of cadmium: a review.  
Environment. Res. (1971) 4 (2):71.
- 35.- FOX M.R.S., FRY B.E.Jr.  
Cadmium toxicity decreased by dietary ascorbic acid supplements.  
Science (1970) 169:989.
- 36.- FOX M.R.S.  
Effect of essential minerals on cadmium toxicity. A review.  
J. Food Sci. (1974) 39 (2):321.
- 37.- FRIBERG L., PISCATOR M., NORDBERG G.F., KAELLSTROM T.  
Cadmium in the Environment.  
2nd edition (1974). CRC PRESS.
- 38.- FROMONT B., HAGUENOER J.M., DEQUIDT J.  
Etude comparée de quelques micromethodes de dosage du cadmium en  
vue d'application biologiques et toxicologiques.  
Bull. Soc. Pharm. Lille (1972) (2):77

- 39.- FUNK H.  
Über die quantitative Bestimmung des Zinks und des Kadmiums durch  
Fällung mit Antranilsäurem Natrium.  
Z. Anal. Chem. (1942) 123:241.
- 40.- GABBIANI G., BAIC D., DEZIEL C.  
Toxicity of cadmium for the central nervous system.  
Exper. Neurol (1967) 18 (2):154.
- 41.- GEKNUDT G., LEONARD A.  
Cytogenetic investigations in leucocytes of Workers from a cadmium  
plant.  
Environment. Physiol. Biochem. (1975) 5 (5):319.
- 42.- GELDMACHER V., MALLINCKRODT M., POOTH M.  
Gleichzeitige spectrographische Prüfung auf 25 Metalle und Metalloide  
in biologischem Material.  
Arch. Toxikol. (1969) 25:25.
- 43.- GETZ L.L., DEST L.D., PRATHER M.  
Lead in urban and rural song birds.  
Environment. Pollut. (1977) 12 (3):235.
- 44.- GIRE M.P., NARBONNE J.F., SERFATY A.  
Intoxication par le nitrate de plomb chez la carpe (*Cyprinus carpio* L.).  
Localisation du polluant dans l'organisme.  
Jour. Europ. Toxicol. (1974) 7 (2):98.
- 45.- GOLDSTEIN N.  
Mercury-cadmium sensitivity in tattoos. A photoallergic reaction in  
red pigment.  
Ann. Intern. Med. (1967) 67 (5):984.
- 46.- GOTO H.  
Über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Bestimmung  
und Trennung von Metallen mit Anthranilsäure.  
Chem. Zentr. (1938) 2:3429.
- 47.- GOVER R.A., TSUCHIYA K., LEONARD D.L., KAHYO H.  
Aminoaciduria in Japanese workers in the lead and cadmium industries.  
Amer. J. Clin. Pathol. (1972) 57 (5):635.
- 48.- GRANATA A., BARBARD M., MATURO L.  
Aspects toxicologiques de l'action du cadmium sur les cellules sanguines  
humaines in vitro.  
Arch. Mal. Prof. (1970) 31 (7-8):357.
- 49.- GREAUD H.  
Composés organiques du plomb. Plombs tetra-étilé et tetra-méthyle.  
Encycl. Med. Chir. (1975) 1:16058.
- 50.- HALPIN M.K., CARROLL D.M.  
Light sensitivity of test for cadmium on ceramic tableware.  
Nature (1974) 247:197.

- 51.- HART D.T., BOROWITZ J.L.  
Adrenal catecholamine release by divalent mercury and cadmium.  
Arch. Internation. Pharmacodyn. Therap. (1974) 209 (1):94
- 52.- HEMPHILL D.D, MARIENFIELD C.J., REDDY R.S., HEIDLAGE W.D., PIERCE J.O.  
Toxic heavy metals in vegetables and forage grasses in Missouri's  
lead belt.  
J. Ass. Off. Anal. Chem. (1973) 56 (4) : 994.
- 53.- HERNBERG S.  
Occupational poisoning from inorganic lead, mercury and cadmium.  
Rev. Therapeut. (1975) 32 (3):166.
- 54.- HEULLY F., GAUTHIER G., REN D.E.  
Intoxication severe d'origine professionnelle par vapeurs de cadmium  
avec manifestations bronchopulmonaires consecutives.  
Arch. Mal. Prof. (1966) 27 (1-2): 215.
- 55.- HIRST R.N. Jr., PERRY H.M. Jr., CRUZ M.G., PIERCE J.A.  
Elevated cadmium concentration in emphysematous lungs.  
Amer. Rev. Resp. Dis. (1973) 108 (1) :30.
- 56.- HORNER D.B., SMITH J.C.  
The distribution of tracer doses of cadmium in the normal rat.  
Arch. Environment. Contamin. Toxicol. (1975) 3 (3):307.
- 57.- HORSTMAN S., BARKLEY W., LARSON E., BINGHAM E.  
Aerosols of lead, nickel, and cadmium. A method of generating solu-  
ble and insoluble compound.  
Arch. Environment. Healt. (1973) 26 (2):75.
- 58.- HUMPERDINCK K.  
Kadmium und lungenkrebs.  
Med. Klin. (1968) 63 (24) 948.
- 59.- JAPANESE ASSOCIATION OF PUBLIC HEALTH.  
Studies of standardization of analytical methods for chronic cadmium  
poisoning.  
Jap. Ass.Public Health. (1970)
- 60.- JOSEPH W.  
Stand der gesetzgebung über die auslösung physiologisch bedenklicher  
schwermetalle aus emallierungen.  
Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute. (1974) 22 (6):52.
- 61.- KINKADE M.L., ERDMAN H.E.  
The influence of hardness components Ca and Mg in water on the up-  
take and concentration of cadmium in a simulated freshwater ecosystem.  
Environment. Res. (1975) 10 (2):300.
- 62.- KJELLSTROM J., LIND B., LINMAN L.  
A comparative study on methods for Cd analysis of grain with an  
application to pollution evaluation.  
Environment. Res. (1974) B (1):92.

- 63.- KNOCKAERT D.E. MAES G.L., FAES M.H.  
A polarographic method for the simultaneous determination of lead and cadmium in urine.  
Amer. Med. Hyg. Ass. J. (1967) 28 (6):595.
- 64.- LANE R.E.  
General aspects of the hazards of exposure to metals. Health hazards from metals in industry.  
Ann. Occup. Hyg. (1965) 8 (1):5.
- 65.- LAUWERYS R.R., BUCHET J.P., ROELS H.A.  
Comparative study of effect of inorganic lead and cadmium on blood delta-aminolevulinatase dehydratase in man.  
Brit. J. Industr. Med (1973) 30 (4):359.
- 66.- LAUWERYS R.  
Enquête épidémiologique parmi des travailleurs exposés au cadmium.  
Acta tuberc. Pneunol. (1974) 65 (1):55.
- 67.- L'EPEE P., LAZARINI H., FRANCHOME J., N'DOKY T.H., LARRIVET C.  
Contribution a l'etude de l'intoxication cadmique.  
Archiv. Mal. Prof. (1968) 29 (9):485.
- 68.- LEHNERT G.  
Chonische schwermetallvergiftungen.  
Internist. (1976) 17 (8):411.
- 69.- LILIS R., GAVRILESCU N., NESTORESCU B., DUMITRIU C., ROVENTA A.  
Nephropathy in chronic lead poisoning.  
Brit. J. Industr. Med. (1968) 25 (3):196.
- 70.- LIVINGSTON H.D.  
Measurement and distribution of zinc, cadmium, and mercury in human kidney tissue.  
Clin. Chem. (1972) 18 (1):57.
- 71.- LOB M.  
La pollution par le plomb et le mercure.  
Sozial-und-Präventiumed. (1975) 20 (2):73.
- 72.- LOVETT R.J., GUTENMANN W.H., PAKKALA I.S., YOUNGS W.D., LISK D.J.  
A survey of the total cadmium content of 406 fish from 49 New York State fresh waters.  
J. Fish. Res. Can. Board. (1972) 29:1283.
- 73.- LUCAS H.F., EDGINGTON D.N., COLBY P.J.  
Concentrations of trace elements in Great Lakes fishes.  
J. Fish Res. Board. Can. (1970) 27:677.
- 74.- LUTEMBACHER R.  
Action du cadmium sur le myocarde.  
Arch. Mal. Coeur Vaiss. (1966) 59 (3):446
- 75.- MACHATA G.  
Spurennachweis von metallen in stäuben und biologischen material.  
Zbl. Arb. Med. Arb. Schutz. (1973) 23 (1):4

- 76.- MACHATA G., BINDER R.  
Bestimmung von blei, thallium, zinc und cadmiumspuren in biologis-  
chem material mittels flammenloser atomabsorption.  
Z. Rechtsmed. (1973) 73 (1):29.
- 77.- MAHAFFEY K.R., CORNELIUSSEN P.E., JELINEK C.F.  
Heavy metal exposure from foods.  
Environ. Health. Perspect. (1975) 12:63.
- 78.- MALCOM D.  
Potential carcinogenic effect of cadmium in animals and man.  
Ann. Occup. Hyg. (1972) 15 (1):33.
- 79.- MANSKE D.D., CORNELIUSSEN P.E.  
Pesticide residues in total diet samples.  
Pestic. Monit. (1974) 8 (2):110.
- 80.- MARCHAND M., FURON D.  
Les pneumopathies chimiques.  
Rev. Praticien. (1967) 17 (26):3667.
- 81.- MARTIN K.S.  
The lead line in clinical medicine.  
Centr. Afr. J. Med. (1977) 23 (3):55.
- 82.- MARTIN K.S., WICKS A.C.B.  
Some clinical aspects of industrial lead poisoning.  
Centr. Afr. J. Med. (1977) 23 (3):53.
- 83.- MARTIN M.H., COUGHREY P.J., YOUNG E.W.  
Observations on the availability of lead, zinc, cadmium and copper  
in woodland litter and the uptake of lead, zinc, and cadmium by the  
woodhouse oniscus asellus.  
Chemosphere (1976) 5 (5):313.
- 84.- MARUNA R.F.L., MARUNA H., ALTMANN P., GEORGIAD E., MICHALICA W.  
Über den bleigehalt der plazenta un die delta-amino-lävulinsäure-  
ausscheidung im harn bei muttern und deren neugeborenen als grad-  
messer für unterschiedliche bleiexposition. IV Mittelung über die  
bleibelastung.verschiedener berufs-und personengruppen aus dem -  
raum -Wien.  
Wien Med. Wschr. (1975) 125 (47):678.
- 85.- McCARTY L.S., HOUSTON A.H.  
Effects of exposure to sublethal levels of cadmium upon water -  
electrolyte status in the goldfish (carassius auratus).  
J. Fish Biol. (1976) 9 (1):11.
- 86.- MERALI Z., SINGHAL R.L.  
Influence of chronic exposure to cadmium on hepatic and renal cy-  
clic AMP-protein kinase system.  
Toxicology (1975) 4 (2):207.
- 87.- MERCK, THE INDEX  
Ninth Edition (1976) 8343.

- 88.- MIDDAGH D.P., DAVIS W.R., YOAKUM R.L.  
The response of larval fish, *leiostomus xanthurus* to environmental stress following sublethal cadmium exposure.  
Contrib. Mar. Sci. (1975) 8 (19):13.
- 89.- MOORE M.R., MEREDITH P.A.  
The storage of samples for blood and water lead analysis.  
Clin. Chim. Acta. (1977) 75:167.
- 90.- MUSSO L.; MONNET R., SABON F.  
Une intoxication collective par le cadmium.  
Ann. Med. Leg. (1946) 26:109.
- 91.- NISHIYAMA K., NORDBERG G.F.  
Adsorption and elution of cadmium on hair.  
Arch. Environment. Health (1972) 25 (2):92
- 92.- NOGAWA K., ISHIZAKI A., FUKUSHIMA M., SHIBATA I., HAGINO N.  
Studies on the women acquired fanconi syndrome observed in the ichi river basin polluted by cadmium. Is this itai-itai disease?  
Environment Res. (1975) 10 (2): 280.
- 93.- NORSETH T.  
Health and pollution. Some examples from the present situation.  
World med. (1971) 18 (5):86.
- 94.- DELSCHLAGER W., BESTENLEHNER L.  
Bestimmung von cadmium in biologischen und anderen materialien mit hilfe der atomabsorptionsspektralphotometrie (AAS). I. Fehlermöglichkeiten und deren eliminierung bei der veraschung und herstellung der analysenlösung.  
Landwirtsch. Forsch. (1947) 27 (1):62.
- 95.- DELSCHLAGER W., BÜHLER E.  
Bestimmung von cadmium in biologischen und anderen materialien mit hilfe der atomabsorptionsspektralphotometrie (AAS). II. Fehlermöglichkeiten und deren eliminierung bei der AAS bestimmung.  
Landwirtsch. Forsch. (1974) 27 (1):70.
- 96.- OGAWA E., SUZUKI S., TSUZUKY H., KAWAJIRI M.  
Basal study on early diagnosis of cadmium poisoning: change in carbonic anhydrase activity.  
Jap. J. Pharmacol. (1973) 23 (1) :97.
- 97.- O.M.S.  
Normes europeennes applicables a l'eau de boisson.  
O.M.S. Geneve (1962).
- 98.- O.M.S.  
Normes internationales pour l'eau de boisson.  
O.M.S. Geneve (1971).
- 99.- PATWARDHAN J.R., FINCKH E.S.  
Fatal cadmium-fume pneumonitis.  
Med. J. Austral. (1976) 1 (25):962.
- 100.- PERNIS B., GOVERNA M., CASTANO P.  
La proteinuria e la nefropatia da cadmio.  
Minerva Nefrol. (1968) 15 (3):129.

- 101.- PERRY H.M. Jr., ERLANGER M.W.  
Metal induced hypertension following chronic feeding of low doses of cadmium and mercury.  
J. Lab. Clin. Med. (1974) 83 (4):541.
- 102.- PISCATOR M.  
Auswirkungen von cadmium auf die gesundheit der bevölkerung.  
Staub. Reinhältg. Luft. (1973) 33 (11):457.
- 103.- PISCATOR M., AXELSON B.  
Serum proteins and kidney function after exposure to cadmium.  
Arch. Environment. Health (1970) 21 (5):604.
- 104.- PISCATOR M., LIND.  
Cd, Zn, Cu, Pb in human renal cortex.  
Arch. Environment. Health (1972) 24 (6):426.
- 105.- POPHAM J.D., WEBSTER W.S.  
The ultrastructural localisation of cadmium.  
Histochemistry (1976) 46 (3):249.
- 106.- POTTS C.L.  
Cadmium Proteinuria. The health of battery workers exposed to cadmium oxide dust.  
Ann. Occup. Hyg.. (1965) 8 (1): 55.
- 107.- POWELL G.W., MILLER W.J., MORTON J.D., CLIFTON C.M.  
Influence of dietary cadmium level and supplemental zinc on cadmium toxicity in the bovine.  
J. Nutrit. (1964) 84 (3):205.
- 108.- PUJOL M., ARLET J., BOLLINELLI R., CARLES P.  
Tubulopathie des intoxications chroniques par le cadmium.  
Arch. Mal. Prof. (1970) 31 (12):637.
- 109.- RAUTU R., SPORN A.  
Cadmium beiträge zur bestimmung dei cadmium zuführ durch lebensmittel.  
Nahrung. (1970) 14 (1):25.
- 110.- RICHARDSON M.E., FOX M.R.S.  
Dietary cadmium and enteropathy in the pajanese e quail. Histochemical and ultrastructural studies.  
Lab. Invest. (1974) 31 (6):722.
- 111.- ROELS H.A., BUCHET J.P., LAUWERYS R.R.  
Comparison of in vivo effect of inorganic lead and cadmium on glutathione reductase system and delta-aminolevulinatase in human erythrocytes.  
Brit. J. Industr. Med. (1975) 32 (3):181.
- 112.- ROELS H., BUCHET J.P., LAUWERYS R., HUBERMONT G., BRUAUX P. CLAEYS-THOREAU F., LAFONTAINE A., VAN OVERSCHELDE J.  
Impact of air pollution by lead on the heme biosynthetic pathway in school age children.  
Arch. Environment. Health (1976) 31 (6):310.
- 113.- ROSMANITH J., EINBRODT H.J., EHM W.

- Zu interaktionen zwischen blei, cadmium und zink bei kindern aus einem industriegebiet.  
Staub. Reinhaltg Luft. (1976) 36 (2):55.
- 114.- RUHLING A., TYLER G.  
An ecological aproach to the Lead problem.  
Botaniska Notiser. (1968) 121:321.
- 115.- SANZ PEDRERO P., ARREDONDO M.C., LOPEZ FONSECA J.M.  
Nuevas aportaciones a la polarografía del cadmio y su aplicación al análisis toxicológico industrial.  
An. R. Acad. Farm. (1968) 34 (2):137.
- 116.- SCHROEDER H.A., BALASSA J.J.  
Cadmium uptake by vegetables from super-phosphate in soil.  
Science. (1963) 140:819.
- 117.- SCOTT R., PATERSON P.J., MILLS E.A., MCKIRDY A., FELL G.S., OTTOWAY J.M. HUSAIN F.E.R., FITZGERALD-FINCH O.P., YATES A.J., LAMONT A., ROXBURGH S.  
Clinical and biochemical abnormalities in copper-smiths exposed to cadmium.  
Lancet (1976) 7982:396.
- 118.- SEVERS R.K. CHAMBERS L.A.  
Differences in metal areal distribution displayed by trend-surface analysis.  
Arch. Environment. Health (1972) 25:139.
- 119.- SIMONIN C.  
Precis de Medecine du travail.  
Maloine. Paris. (1956).
- 120.- SMITH J.C., KENCH J.E., LANE R.E.  
Determination of cadmium in urine and observations on urinary cadmium and protein excretion in men exposed to cadmium oxide dust.  
Biochem. J. (1955) 61 (4):698.
- 121.- SMULEWICZ S.  
Lead lines at the iliac crest and early diagnosis of lead poisoning.  
Amer. J. Med. Sci. (1974) 267 (1):49.
- 122.- SOLBE J.F. de L.G., FLOOK U.A.  
Studies on the toxicity of zinc sulphate and of cadmium sulphate to stone loach *noemacheilus barbatulus* (L.) in hard water.  
J. Fish. Biol. (1975) 7 (5):631.
- 123.- TELULESCU D.B., STANESCU D.C.  
Pulmonary function in workwers with chronic exposure to cadmium oxide fumes.  
Internation. Arch. Arbeitsmed. (1970) 26 (4):335.
- 124.- THE-HUNG BUY, LINDSTEN J., NORDBERG G.F.  
Chromosome analysis of limphocytes from cadmium workers and itai-itai patients.  
Environment. Res. (1975) 9 (2):187.

- 125.- THIND G.S.  
Role of cadmium in human and experimental hypertension.  
J. Air. Pollut. Control. Ass. (1972). 22 (4):267.
- 126.- THURAU J., SCHALLER K.H., ENGELHARDT E., GOSSLER K.  
Der kadmium-gehalt der menschlichen placenta.  
Internation. Arch. Occup. Environment. Health (1975) 36 (1):19.
- 127.- TREADWELL (Tr. JIMENO E.)  
Tratado de química analítica. (1936).
- 128.- TSUCHIYA K.  
Caustion of ouch-ouch disease (itai-itai byo) an introductory re-  
view. I. Nature of the disease.  
Keio J. Med. (1969) 18 (4):181.
- 129.- TSUCHIYA K.  
Caustion of oucb-ouch disease (itai-itai byo) an introductory  
review. II. Epidemiology and evaluation.  
Keio J. Med. (1969) 18 (4): 195.
- 130.- UNTERHALT B., PINDUR U.  
Kurze originalmitteilung. Zum cadmiumgehalt von tabak.  
Z. Lebensmittel Unters. Forch. (1972) 150 (2):99.
- 131.- VOSTAL J.  
Study of the renal excretory mechanims of heavy metals.  
Wiener Med. Akad. (1966) 23 (15):61.
- 132.- VOYER R.A.  
Effect of dissolved oxygen concentration on the acute toxicity  
of cadmium to the mummichog, fundulus heteroclitus (L) at various  
salinites.  
Trans. Amer. Fish. Soc. (1975) 104 (1):129.
- 133.- WAGNER K.H., SIDDIKI I.  
Schwermetallkontamination, durch industrielle immision untersuchun  
gen von boden, futterpflanzen und rinderlebern aus dem raum nor-  
denham.  
Naturwissenschaften (1973) 161.
- 134.- WALL H., RHODES C.  
Measurement of salt effect in the determination of cadmium by ato-  
mic absorption.  
Canad. Spectrosc. (1968) 13 (2):51.
- 135.- WEBER K.H.  
Über den cadmiumgehalt von tabak.  
Z. Lebensmittel Unters. Forch. (1973) 150 (6):354.
- 136.- WEINZIERL J.M., WEBB M.  
Interaction of carcinogenic metals with tissue and body fluids.  
Brit. J. Cancer. (1972) 26 (4):279.
- 137.- WEISER M., LOTTERMOSER A., WEINGARTEN H., KROCZA W.E.  
Über die bestimmung von kadmium in fischen aus kärntner seen.  
Wien. Tierarztl. Monatsschr. (1975) 62 (6-8):214.

- 138.- WILLARD H.H., FURMAN N.H.  
Análisis Químico Cuantitativo. (Tr. BUSCARONS F.)  
1948.
- 139.- WISNIEWSKA-KNYPL J.M., JABLONSKA J., MYSLAK Z.  
Binding of cadmium on metallothionein in man an analysis of a fatal poisoning by cadmium iodide.  
Arch. Toxikol. (1971) 28 (1):46.
- 140.- WOGGAN H.  
Toxische schwermetalle in unserer umwelt frendstoffe in der nahrung.  
Ernährungsforschung (1974) 19 (3): 72.
- 141.- WOOD J.M.  
Les metaux toxiques dans l'environnement.  
Recherche (1976) 70:711.
- 142.- WRATIL J.  
Cadmium.  
Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute. (1974) 22 (12):124.
- 143.- ZAVON M.R., MEADOWS C.D.  
Vascular sequelae to cadmium fume exposure.  
Amer. Industr. Hyg. Ass. J. (1970) 31 (2):180.
- 144.- ZUBER R., BOVAY E., TSCHANNEN W., QUINCHE J.P.  
Le plomb come facteur de pollution atmospherique et son accumulation sur les plantes croissant en bordure des artères à forte densité de circulation.  
Rech. Agron. Suisse (1970) 9 (1): 83.

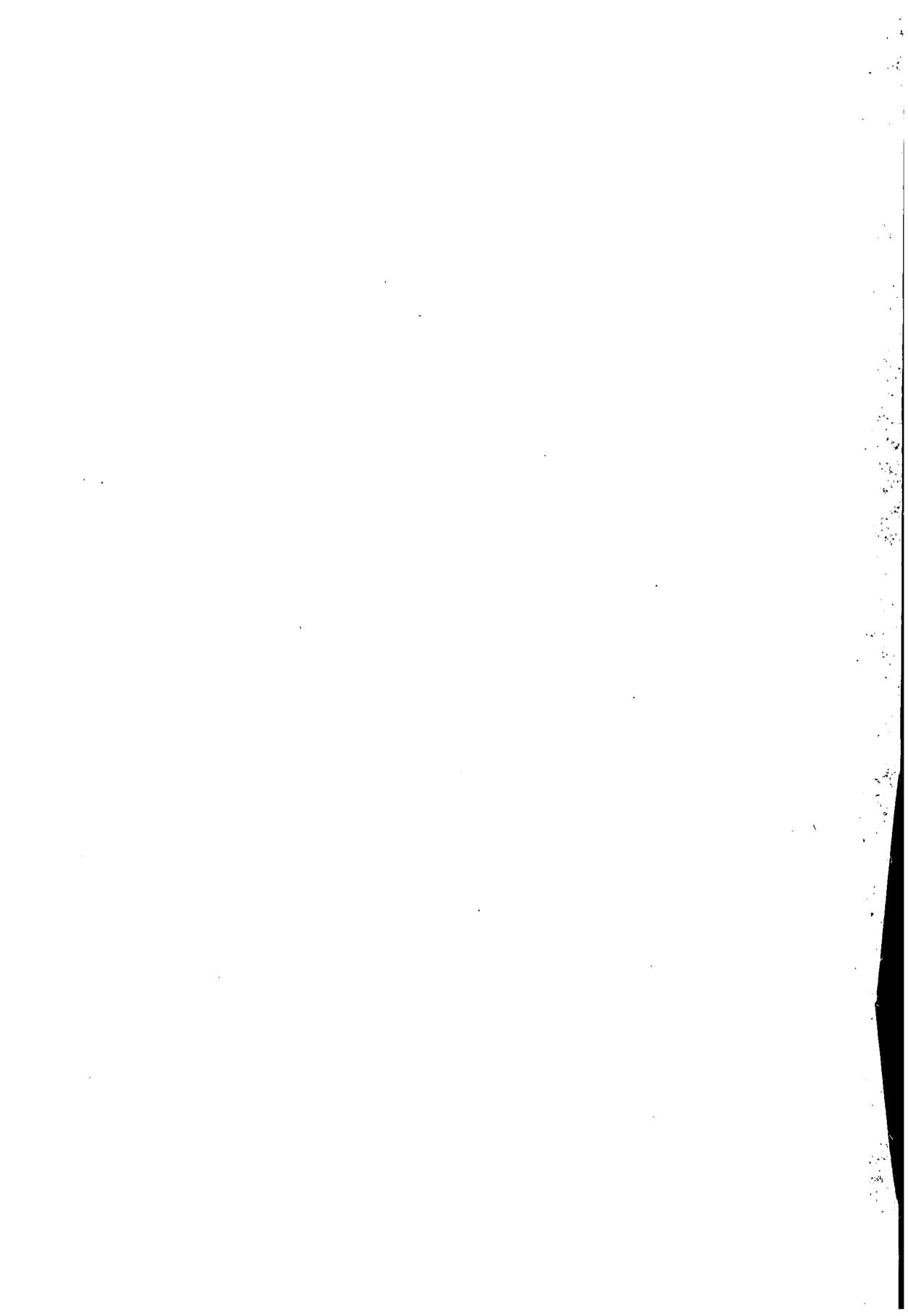
INDICE DE MATERIAS

	<u>Pág</u>
- Prólogo	I
- Introducción	II
- Objeto de este trabajo	1
<u>Parte bibliográfica</u>	3
a) Estado actual según la bibliografía.	3
b) Aspectos toxicológicos.	8
c) Consideraciones físicas y químicas sobre el cadmio y el plomo.	12
d) Identificación y determinación del cadmio y el plomo en el agua.	19
e) Información resumida sobre las técnicas de más actualidad.	38
f) Soluciones patrón de cadmio y plomo.	39
g) Estabilidad de las soluciones patrón.	40
h) Conclusiones después de consultada la bibliografía precedente.	41
<u>Parte experimental</u>	42
a) Toma de muestras de agua en ríos y lagos.	42
b) Estabilidad y conservación de las soluciones patrón de cadmio y plomo.	43
c) Determinación del cadmio y el plomo por espectrofotometría de absorción atómica.	47
d) Identificación del cadmio y el plomo por precipitación cristalina y observación microscópica de ciertos compuestos (sal de cadmio del ácido 2-amino-benzoico y sulfato de plomo).	55
e) Dispositivo experimental para la cristalización de pequeñas muestras que requieren largos periodos de reposo.	69
f) Identificación del cadmio y del plomo al estado de sulfuros.	70
- Conclusiones	74
- Bibliografía	76
- Apéndice: Clasificación periódica de los elementos.	

## PUBLICACIONES DEL SEMINARIO PEDRO MATA

1. Doménech, Edelmira: "La Frenología" Análisis histórico de una doctrina psicológica organicista". 1977. 215 págs.
2. Camps Surroca, Manuel; Camps Clemente, Manuel: "Santuaris lleidatans amb tradició mèdica". 1981. 158 págs.
3. Calbet i Camarasa, Josep M; Corbella i Corbella, Jacint: Diccionari biogràfic de metges catalans". Primer volum A-E. 1981. 192 págs.  
(coedició con Fundació Salvador Vives Casajuana. Barcelona).
4. III Congrés d'Història de la Medicina Catalana. Programa". Lleida. 4-6 Juny 1981. 1981. 32 págs.  
(coedició Col·legi Oficial de metges de Lleida).
5. III Congrés d'Història de la Medicina Catalana. Lleida 1981. Actes. Primer volum, 1981 , 346 págs.
6. Huguet Ramia, Emilio : "Determinación del Cadmio y Plomo en las aguas de consumo". 1981. págs. 90 .

El Seminario Pedro Mata, del Departamento de Medicina Legal y Toxicología de la Universidad de Barcelona fué creado en ocasión del centenario de la muerte del que fué profesor de Medicina Legal (n. Reus, 1811 - m. Madrid, 1877) y contribuye a la edición de los trabajos del departamento.



7	6	5	4	3	2	1	Element	Z
						1	H	1
						2	He	2
					1	2	Li	3
					2	2	Be	4
					1	2	B	5
					2	2	C	6
					3	2	N	7
					4	2	O	8
					5	2	F	9
					6	2	Ne	10
					1	2	Na	11
					2	2	Mg	12
					3	2	Al	13
					4	2	Si	14
					5	2	P	15
					6	2	S	16
					7	2	Cl	17
					8	2	Ar	18
					1	2	K	19
					2	2	Ca	20
					3	2	Sc	21
					4	2	Ti	22
					5	2	V	23
					6	2	Cr	24
					7	2	Mn	25
					8	2	Fe	26
					9	2	Co	27
					10	2	Ni	28
					11	2	Cu	29
					12	2	Zn	30
					1	2	Ga	31
					2	2	Ge	32
					3	2	As	33
					4	2	Se	34
					5	2	Br	35
					6	2	Kr	36
					1	2	Rb	37
					2	2	Sr	38
					3	2	Y	39
					4	2	Zr	40
					5	2	Nb	41
					6	2	Mo	42
					7	2	Tc	43
					8	2	Ru	44
					9	2	Rh	45
					10	2	Pd	46
					11	2	Ag	47
					12	2	Cd	48
					1	2	In	49
					2	2	Sn	50
					3	2	Pb	51
					4	2	Ta	52
					5	2	I	53
					6	2	Xe	54
					1	2	Ce	55
					2	2	Pr	56
					3	2	Nd	57
					4	2	Pm	58
					5	2	Sm	59
					6	2	Eu	60
					7	2	Gd	61
					8	2	Tb	62
					9	2	Dy	63
					10	2	Ho	64
					11	2	Er	65
					12	2	Tm	66
					1	2	Yb	67
					2	2	Lu	68
					3	2	Hf	69
					4	2	Ta	70
					5	2	W	71
					6	2	Re	72
					7	2	Os	73
					8	2	Ir	74
					9	2	Pt	75
					10	2	Au	76
					11	2	Hg	77
					1	2	Tl	78
					2	2	Pb	79
					3	2	Bi	80
					4	2	Po	81
					5	2	At	82
					6	2	Rn	83
					1	2	Fr	84
					2	2	Ra	85
					3	2	Ac	86
					4	2	Th	87
					5	2	Pa	88
					6	2	U	89
					7	2	Np	90
					8	2	Pu	91
					9	2	Am	92
					10	2	Cm	93
					11	2	Bk	94
					12	2	Cf	95
					1	2	Es	96
					2	2	Fm	97
					3	2	Mv	98
					4	2	Yw	99
					5	2	Lr	100
					6	2	Uu	101
					7	2	Uu	102
					8	2	Uu	103
					9	2	Uu	104
					10	2	Uu	105

INSTITUT PERITUM  
 TISSOT INSTITUT  
 Barcelona 1970

