

M. ROMAN*
A. FERNANDEZ-GUTIERREZ
M. C. MAHEDERO
A. MUÑOZ DE LA PEÑA
Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias de Badajoz
Universidad de Extremadura
Badajoz, España



ALIZARINCOMPLEXONA COMO REACTIVO DE In(III). DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE CANTIDADES TRAZA DE In(III)

Se ha realizado el estudio espectrofotométrico del complejo alizarincomplexona-In(III) en disolución acuosa, determinándose sus condiciones óptimas de reacción, la estequiometría del mismo (2:1, reactivo:In(III)), y el valor de su constante de estabilidad ($\log K = 11,8$). Se propone un nuevo método de determinación de trazas de In(III) para concentraciones comprendidas entre 1 y 9 ppm. El error relativo y las interferencias del método han sido establecidos.

(*) Dirección actual: Departamento de Química General. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Granada.

INTRODUCCION

Es conocido que la alizarincomplexona (1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona-3-metilamino-N,N-diacético), es usada como indicador metalocrómico en la valoración complexométrica de In(III) [1]; sin embargo no hemos encontrado datos en la bibliografía que indiquen que haya sido estudiado el complejo alizarincomplexona-In(III). En este trabajo se realiza dicho estudio, habiéndose determinado la influencia que ejercen diversos factores sobre la formación del complejo, así como su estequiometría y su constante de estabilidad, lo cual nos ha permitido proponer un nuevo método de determinación espectrofotométrica de In(III) que es de rápida y fácil aplicación. Siendo la alizarincomplexona un reactivo ampliamente difundido en los laboratorios, al haber sido propuesto para la determinación fotométrica de los iones F^- [2], Zn(II) [3], Cd(II) [4], Mn(II) [5], Ca(II) [6], Ge(IV) [7], Al(III) [8], U(VI) [9], Ni(II) [10] y Mo(VI) [11], y como indicador metalocrómico en valoraciones complexométricas, pensamos que es interesante disponer de un método de determinación de In(III) utilizando este reactivo.

MATERIAL Y MÉTODOS

REACTIVOS

Todos los reactivos usados fueron de calidad analítica. Alizarincomplexona: Solución 2×10^{-3} M preparada por pesada de 0,77066 gr del reactivo Merck, que se disolvieron en 50 ml de NaOH 2 N. Se fijó el pH a continuación en 5-6 por adición de ClH y se completó con agua destilada hasta 1 litro. Disoluciones de In(III). Se prepararon a partir de $(NO_3)_3In \cdot 5H_2O$ Merck por dilución en agua destilada; su exacta concentración fue determinada a pH 9,12 con EDTA y NeT como indicador.

APARATOS

Espectrofotómetro Beckman 25, provisto de registrador gráfico y cubetas de vidrio de 1,0 cm; en el cálculo de la constante de estabilidad se utilizaron cubetas de 1,0 a 5,0 cm de paso de luz.

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE In(III)

Se introduce en un matraz aforado de 25 ml la muestra problema con una cantidad de In(III) tal que la disolución final contenga entre 25 y 225 γ . Se le agregan 4 ml de reactivo 10^{-3} M, 5 ml de goma arábica al 1% y 10 ml de tampón AcH/AcNa de pH 4,3. Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 520 nm, frente a blanco reactivo. La cantidad de In(III) en la muestra se determina a partir de una recta de calibrado preparada bajo idénticas condiciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL COMPLEJO ALIZARINCOMPLEXONA-In(III)

Determinación de las condiciones óptimas de reacción

Experiencias previas pusieron de manifiesto que el complejo formado entre la alizarincomplexona y el In(III) en medio acético, presentaba una cierta inestabilidad que se traducía en la aparición de un precipitado con el tiempo, al igual que les ocurre a otros complejos de este reactivo. Esto nos obligó a plantear experiencias de las que pudimos deducir la obligatoriedad del uso de estabilizadores. Se ensayaron alcohol polivinílico, gelatina y goma arábica, siendo ésta última la que dió mejores resultados.

La concentración óptima de goma arábica elegida fue de 2 g/l (5 ml al 1% en un volumen final de 25 ml), siendo estable la absorbancia del complejo más de 8 horas en estas condiciones.

El estudio de la influencia del pH sobre los espectros de absorción de complejo y reactivo, nos puso de manifiesto la existencia del complejo entre pH 2 y pH 7, siendo óptima su formación en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 5, en el que complejo y reactivo presentan máxima absorción a 510 nm y 430 nm, respectivamente. En la fig. 1 representamos las diferencias de absorbancia entre ambos en función del pH a 520 nm (longitud de onda donde estas son máximas).

Como valor óptimo de pH se eligió el de 4,3 (10 ml de tampón AcH/AcNa en un volumen final

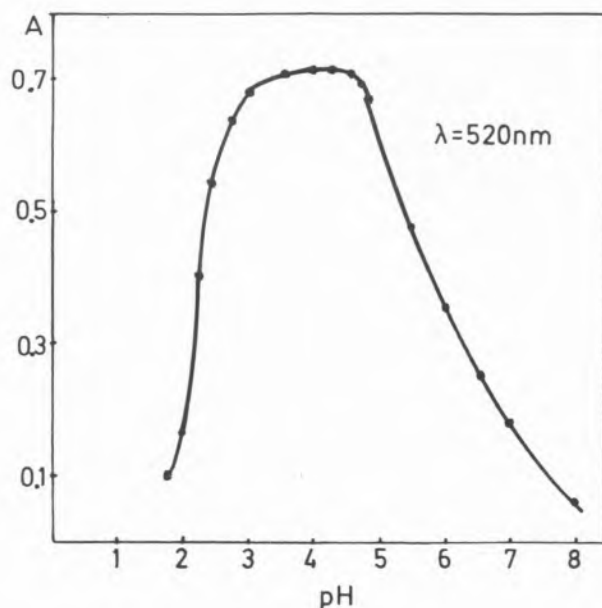


Fig. 1

Influencia del pH en la formación del complejo.
[In(III)] = 8×10^{-5} M, [R] = $1,6 \times 10^{-4}$ M

de 25 ml). Los espectros de absorción de complejo y reactivo y las diferencias entre ambos para este valor de pH se representan en la fig. 2.

En la fig. 3 mostramos la influencia de la concentración de reactivo, manteniendo fija una concentración 6×10^{-5} M de In(III). En ella se observa un aumento lineal de la absorbancia del complejo hasta una concentración 10^{-4} M; manteniéndose constante para concentraciones superiores. A partir del estudio efectuado, elegimos como óptima una concentración $1,6 \times 10^{-4}$ (4 ml de reactivo 10^{-3} M en un volumen final de 25 ml).

El orden de adición de los reactivos no afecta a la formación del complejo.

Naturaleza del complejo

Hemos obtenido un valor de $11.200 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el coeficiente de extinción molar a 520 nm de longitud de onda.

La estequiometría del complejo se ha determinado aplicando los métodos clásicos de Job (fig. 4), de Yoe-Jones y de Harvey-Manning, resultando ser 2:1, reactivo:cación.

Para la determinación de la constante de estabilidad del complejo en estudio, y dado que estamos ante un complejo fuerte, se aplicó el método de GONZÁLEZ, ARREBOLA y ROMÁN [3]. En la fig. 5 se representa βA frente a $(\beta A)^{1/3}/(b_o/\beta)^{2/3}$, obser-

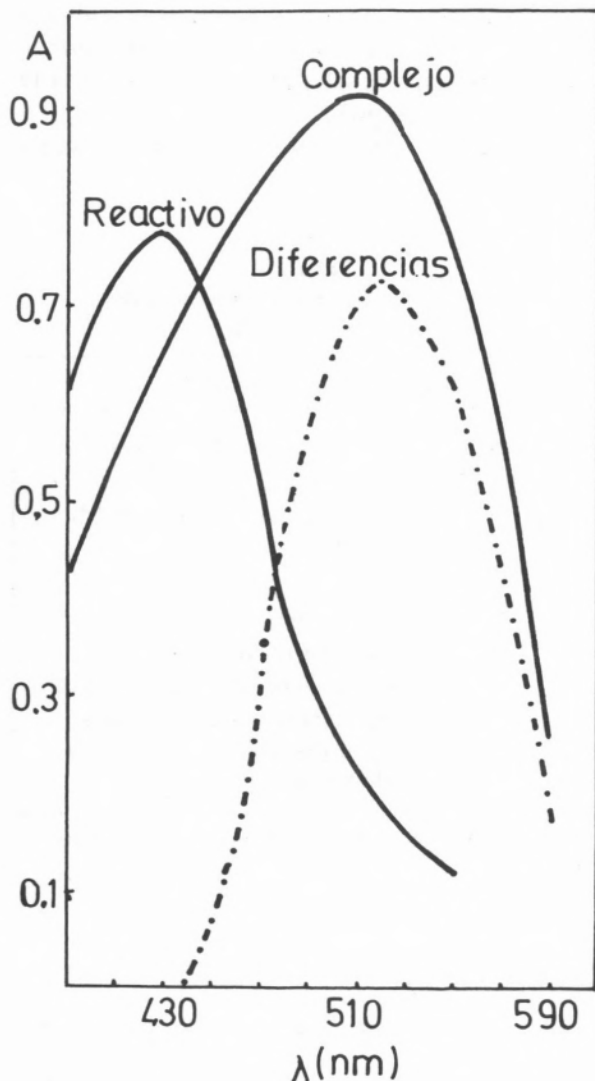


Fig. 2

Espectros de absorción de complejo, reactivo y diferencias entre ambos, pH=4,3

vándose una línea recta, con era de esperar para un complejo de estequiometría 2:1, reactivo:In(III). La pendiente de la recta se calculó gráficamente, obteniéndose un valor de 21.100. Aplicando la expresión $\text{pendiente} = \left(\frac{4K}{A_{o(b_0)^2}} \right)^{1/3}$, se calculó la constante de estabilidad, resultando un valor de 11,8 para el log K.

Determinación espectrofotométrica de In(III)

En las condiciones elegidas como idóneas, existe un adecuado cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones compren-

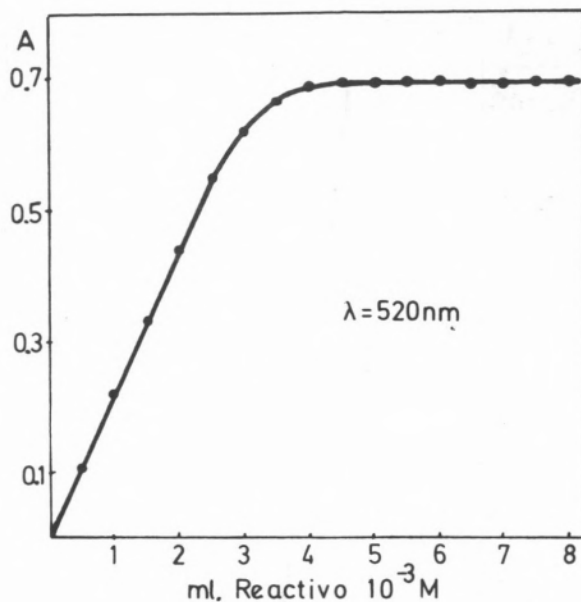


Fig. 3

Influencia de la concentración de reactivo, $[In(III)] = 6 \times 10^{-5} M$

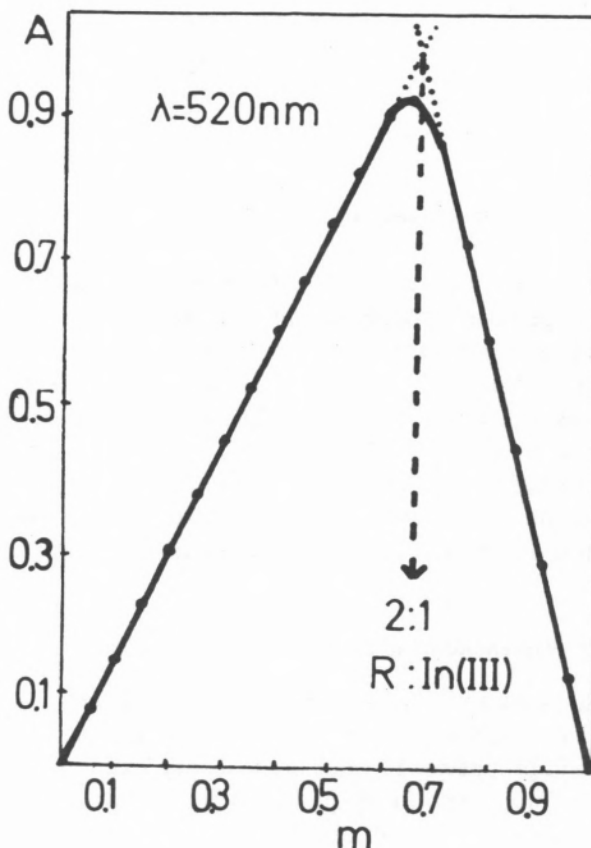


Fig. 4

Método de Job, $m = [R]/[R] + [In(III)]$, $[R] + [In(III)] = 2,4 \times 10^{-4} M$

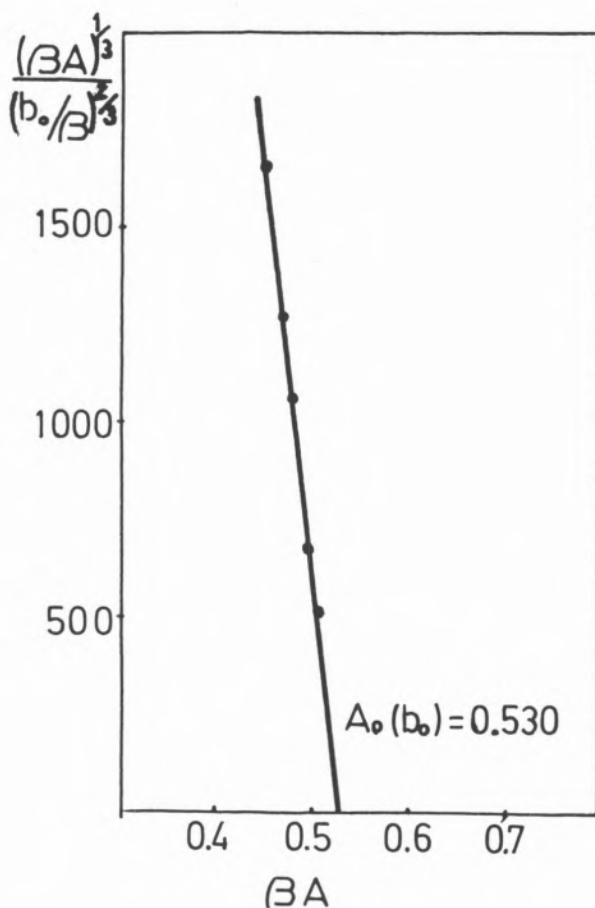


Fig. 5

Método de González, Arrebola y Román, $b_0 = 4 \times 10^{-5} M$

dido entre 1 y 9 ppm de In(III). El estudio realizado nos permite proponer un nuevo método de determinación espectrofotométrica de In(III), siendo la zona de mínimo error del mismo, la comprendida entre 1,80 y 8,00 ppm según el gráfico de Ringbom. Aplicando el cálculo estadístico de errores a los resultados obtenidos, encontramos una desviación standart de $\pm 0,042$ y un error relativo sobre el valor medio de 0,74%, para un nivel de confianza del 95%.

Interferencias de iones extraños

Se estudió el efecto de algunos iones extraños en la determinación de 5 ppm de In(III) según el método propuesto. El valor límite de la concentración del ión extraño fue el que causó un error no mayor de un 2,5% en la absorbancia. Los cationes fueron

añadidos en forma de cloruros, nitratos o sulfatos hasta un máximo de 100 ppm; los aniones fueron añadidos en forma de sales sódicas o potásicas hasta un máximo de 1000 ppm.

En la Tabla 1 se encuentran reunidos los resultados obtenidos.

Tabla 1
Efecto de iones extraños en la determinación de 5 ppm de In(III)

Tolerancia (ppm)	Ión añadido
1000	$S_2O_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , tartratos, NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , SCN^-
100	Alcalinos, Alcalinoterreos, Au(III)*, Tl(I), F^-
50	Hg(II)
25	Mn(II), Pt(IV)
10	Hg(I), Ag(I), Cr(III), PO_4^{3-}
5	Cr(VI), Rh(III), U(VI), Ge(IV), Cd(II)*
<2,5	Zn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Al(III), Pb(II), EDTA, Mo(VI), Be(II)

* Se añaden 1000 ppm de $S_2O_3^{2-}$ como agente enmascarante.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. BELCHER, M.A. LEONARD, T.S. WEST, *J. Chem. Soc.*, 2390 (1958).
- [2] R. BELCHER, M.A. LEONARD, T.S. WEST, *J. Chem. Soc.*, 3577 (1959).
- [3] F. BURRIEL, A. CABRERA, C. FUENTES, *Inform. Quim. Anal.*, 19, 165 (1965).
- [4] F. CAPITÁN, M. ROMÁN, A. FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 17, 29 (1971).
- [5] F. CAPITÁN, M. ROMÁN, A. GUIRAUM, *Quim. e Ind.*, 3, 15 (1971).
- [6] F. CAPITÁN, A. GUIRAUM, J. BULLEJOS, *Afinidad*, 32, 461 (1975).
- [7] M. ROMÁN, A. FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, *Quim. Anal.*, 29, 281 (1975).
- [8] F. INGRAM, *Talanta*, 20, 999 (1973).
- [9] M.A. LEONARD, F.I. NAGI, *Anal. Lett.*, 2, 15 (1969).
- [10] M.A. LEONARD, F.I. NAGI, *Talanta*, 16, 1104 (1969).
- [11] M. KRIZAU, J. NOZAKI, *Mikrochim. Acta*, 882 (1969).
- [11] D.V. GONZÁLEZ, A. ARREBOLA, M. ROMÁN, *Talanta*, 26, 215 (1979).