



# DETERMINACION ESPECTRO- FOTOMETRICA DE CROMO(III) CON ACIDO ETILENDIAMINO-*N,N'*- -DIPROPIONICO (AEDDP). APLICACION A LA DETERMINACION DE CROMO EN ACEROS\*

*Se propone un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de cromo con ácido etilendiamino-*N,N'*-dipropiónico (AEDDP). Este metal reacciona con el AEDDP para dar un complejo con dos máximos de absorción a 520 y 405 nm. A 520 nm la ley de Beer se cumple en un intervalo de concentraciones de 20 a 240 µg de cromo/ml, y el intervalo óptimo de aplicación según la curva de Ringbom está comprendido entre 60 y 230 µg de Cr/ml. La absorptividad molar es igual a 140 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y la sensibilidad 0,3513 µg/cm<sup>2</sup>. Se investigaron la estequiometría, interferencias, así como la reproducibilidad y precisión del método. Se compara el nuevo método con otros similares hallados en la bibliografía, y se aplica el método a la determinación de cromo en una muestra patrón de acero.*

\* Parte CXXII de la serie Aplicaciones Analíticas de los Quilones. Comunicación presentada al "6.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química". Aveiro (Portugal), 20C21 (1983).

## 1 — INTRODUCCION

En trabajos anteriores [1,2] se ha utilizado el AEDDP para la determinación espectrofotométrica de cobalto y cobre(II).

En el presente trabajo se estudia el espectro en la zona visible, del complejo coloreado que el ácido etilendiamino-*N,N'*-dipropiónico (AEDDP) forma con el cromo(III).

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### REACTIVOS

*Cromo(III), disolución patrón.* — Tritisol Merck conteniendo 1000 µg de Cr(III)/ml, que corresponde a una concentración 0,01923 M.

*AEDDP, disolución al 2%.* — Se preparó disolviendo en agua destilada la cantidad adecuada de AEDDP.

*Disolución patrón de AEDDP 0,01923 M* — Se preparó por pesada de 0,78336 g de ácido puro, se disolvió en agua destilada y se llevó a 200 ml en un matraz aforado.

*Hidróxido sódico, disolución acuosa 1 M.*

*Acido clorhídrico, disolución acuosa 1 M.*

### APARATOS

Espectrofotómetro "Spectronic 700" Bausch & Lomb, equipado con cubetas de 1,00 cm de espesor. Medidor de pH "Beckman Electromate" con electrodos de sensibilidad ±0,02 pH.

### ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Se realizó el espectro de absorción del sistema cromo(III)-AEDDP a distintos valores de pH con el fin de encontrar la longitud de onda a la cual la absorción es máxima. Para ello se pasaron partes alícuotas de la disolución de cromo(III) de concentración conocida a matraces aforados de 25 ml, añadiendo 5 ml de disolución de AEDDP al 2% y ajustando el pH con disolución de hidróxido sódico o ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH de 3,1; 7 y 11. Se calentaron en un baño de agua hirviendo, se enfriaron a temperatura ambiente y se llevaron a 25 ml con agua destilada; la concentración resultante fue de 120 µg de Cr/ml.

Las medidas se realizaron en el espectrofotómetro en el intervalo de 360 a 750 nm, utilizando agua destilada como blanco; se observa que las longitudes de onda de los máximos de absorción son las

mismas a pH ácido y neutro. Observándose dos máximos uno a 520 nm y otro mucho más débil a 405 nm. Los resultados obtenidos se representan en la fig. 1.

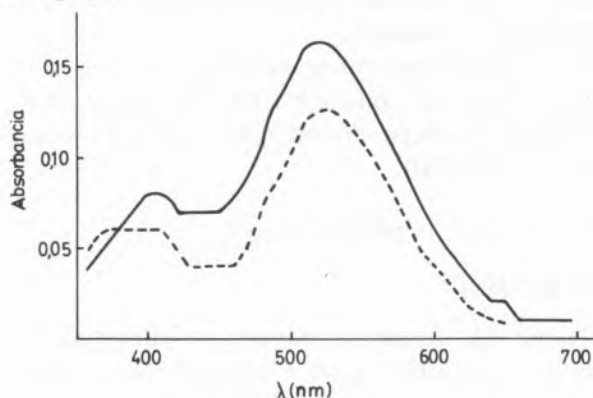


Fig. 1

Espectros de absorción de las disoluciones del complejo Cr(III)-AEDDP a pH 3,1 y 7. Concentración: 120 µg de cromo(III)/ml. — pH=3,1; ---- pH=7,0

### EFFECTO DEL pH

Se estudió la influencia del pH en la formación del complejo Cr(III)-AEDDP, preparando una serie de disoluciones según el procedimiento anteriormente descrito y cuyos valores de pH estuvieron comprendidos en un intervalo lo más amplio posible. A medida que la disolución se va alcalinizando se intensifica su color, permaneciendo constante la absorbancia en el intervalo de pH 4,6-5,9 a 520 y 405 nm, decayendo luego debido a la precipitación del cromo en forma de hidróxido. Los valores obtenidos se hallan representados en la fig. 2; se eligió como pH adecuado de trabajo el intervalo de 5 a 5,5.

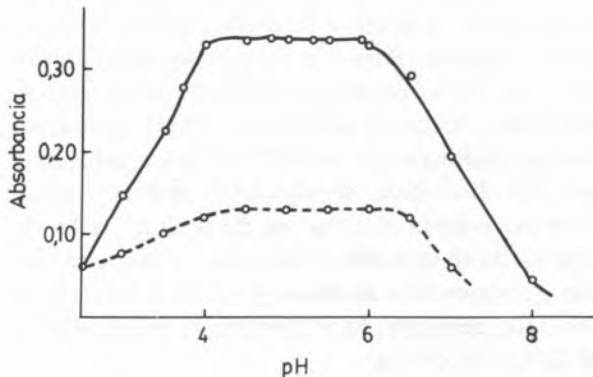


Fig. 2

Variación de la absorbancia de las disoluciones del complejo Cr(III)-AEDDP con el pH. Concentración: 120 µg de cromo(III)/ml. — 520 nm; ---- 405 nm

### INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO

Para determinar la influencia del tiempo de calentamiento sobre la absorbancia del complejo Cr(III)-AEDDP, se prepararon una serie de disoluciones del modo indicado anteriormente, se introdujeron simultáneamente en un baño de agua hirviendo, y fueron retiradas a distintos tiempos comprendidos entre 0 y 60 minutos. Enfriados a temperatura ambiente se enrasaron con agua destilada y se midieron las absorbancias a 520 y 405 nm. De los resultados obtenidos se deduce que el tiempo óptimo de calentamiento es de 50 minutos para las longitudes de onda de trabajo.

### INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO Y TIEMPO

Con el fin de estudiar el efecto que produce la cantidad de reactivo sobre la absorbancia y formación del complejo Cr(III)-AEDDP, se pasaron a una serie de matraces aforados de 25 ml partes alícuotas de la disolución patrón de cromo(III), de modo que la concentración de cromo sea siempre constante, se adicionaron cantidades variables de AEDDP al 1% y se ajustó el pH entre 5 y 5,5; los matraces se calentaron en un baño de agua hirviendo durante 50 minutos, se enfriaron a temperatura ambiente y se añadió agua destilada hasta el enrase. Encontrándose que por cada 120 µg de Cr/ml deben adicionarse 10 ml de AEDDP al 1%, y que cantidades superiores no influyen en la absorbancia del complejo. La formación del complejo es inmediata y la absorbancia no varía por lo menos en 32 horas.

### CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER E INTERVALO ÓPTIMO DE RINGBOM

Para comprobar el cumplimiento de la ley de Beer se prepararon una serie de disoluciones según el procedimiento ya conocido, estando la concentración de cromo comprendida entre 20 y 280 µg de Cr/ml, se midió la absorbancia en las condiciones anteriormente establecidas encontrándose que a 520 y 405 nm esta ley se cumple entre 20 y 240 µg de Cr/ml. Se calculó la absorptividad molar y la sensibilidad del complejo Cr(III)-AEDDP encontrándose los valores de 140 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y 0,3513 µg/cm<sup>2</sup> respectivamente a 520 nm y 56 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y 0,9285 µg/cm<sup>2</sup> a 405 nm. El intervalo óptimo de Ringbom

está comprendido entre 60 y 230  $\mu\text{g}$  de Cr/ml a 520 nm y entre 100 y 230  $\mu\text{g}$  de Cr/ml a 405 nm.

### REPRODUCIBILIDAD Y PRECISIÓN

El estudio estadístico para las concentraciones de cromo(III) de 40, 80, 120, 160, 200, 240  $\mu\text{g}$  Cr/ml en series de 10 muestras dió las siguientes desviaciones normales o típicas de 0,0035; 0,0024; 0,0047; 0,0101; 0,0062; 0,0106; a 520 nm y 0,0000; 0,0021; 0,0032; 0,0034; 0,0035; 0,0016 a 405 nm. En cuanto al error relativo medio los valores hallados fueron de: 2,13; 0,75; 0,79; 1,66; 0,79; 1,70% respectivamente a 520 nm y 0,00; 1,70; 1,75; 1,44; 1,20; 0,49% a 405 nm.

### IDENTIFICACIÓN DE LA FÓRMULA DEL COMPLEJO

Para establecer la fórmula del complejo, se utilizaron tres métodos: el de "la razón molar" de YOE y JONES [3], el de "las variaciones continuas" de JOB [4] y el de "la razón de las pendientes" de HARVEY y MANNING [5]. La disolución de cromo fue 0,01923 M. La disolución de AEDDP era 0,01923 M. Los resultados obtenidos se representan en las figs. 3, 4, 5, 6, deduciéndose que la relación molar Cr(III)-AEDDP es 1:4. Efectuados los cálculos con los valores extraídos de las gráficas 3 y 4 se obtiene un valor aproximado de la constante de formación del complejo Cr(III)-AEDDP de  $32 \cdot 10^{32}$ .

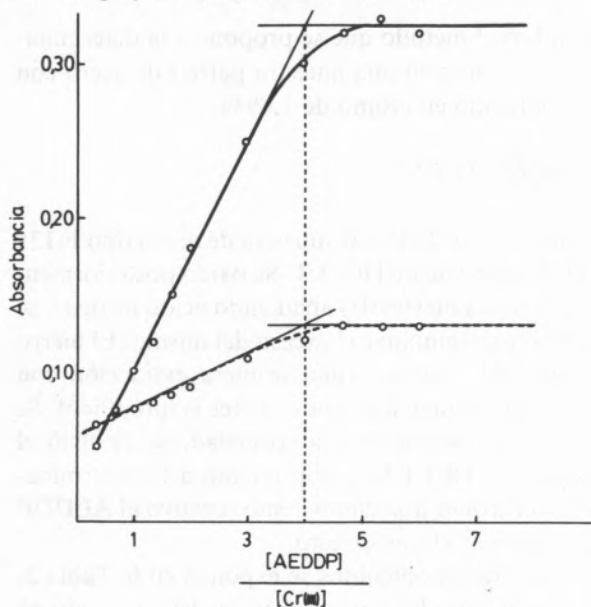


Fig. 3

Aplicación del método de "la razón molar" para la determinación de la estequiometría del complejo Cr(III)-AEDDP a pH 5-5,5. — a 520 nm; ---- a 405 nm

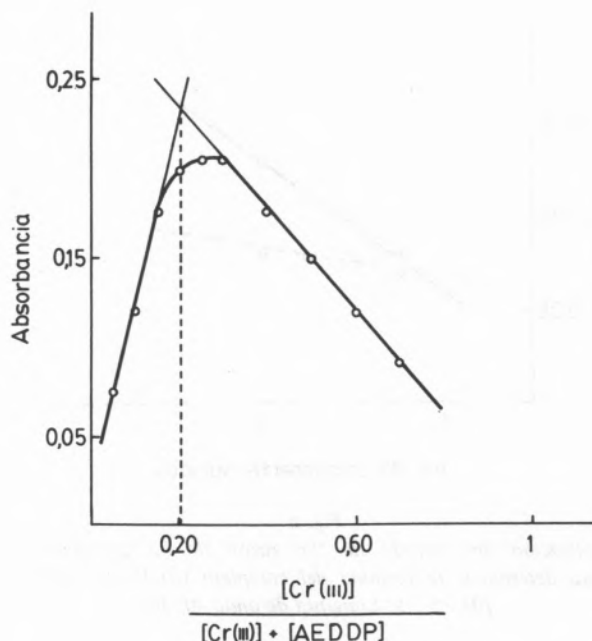


Fig. 4

Aplicación del método de "las variaciones continuas" para determinar la fórmula del complejo Cr(III)-AEDDP a pH 5-5,5. Longitud de onda 520 nm

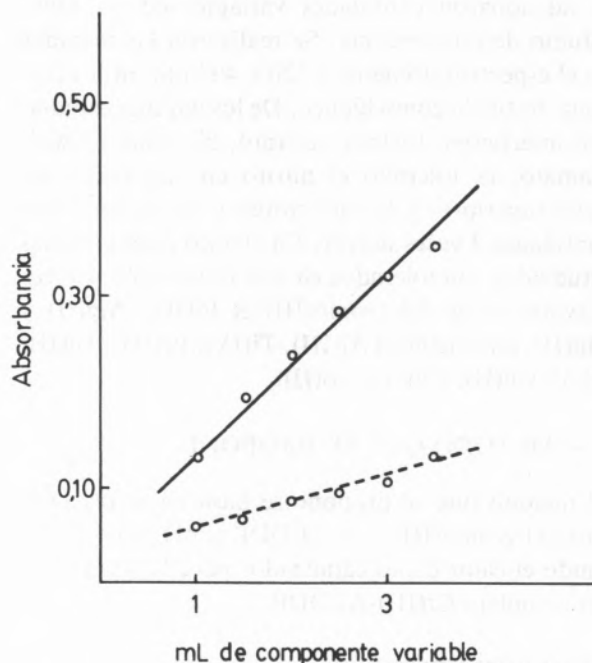


Fig. 5

Aplicación del método de "la razón de las pendientes" para determinar la fórmula del complejo Cr(III)-AEDDP a pH 5-5,5. Longitud de onda 520 nm

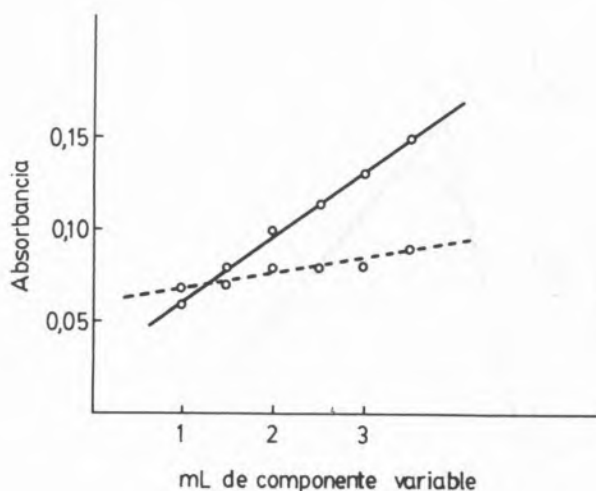


Fig. 6

Aplicación del método de "la razón de las pendientes" para determinar la fórmula del complejo Cr(III)-AEDDP a pH=5-5,5. Longitud de onda 405 nm

### EFFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS

Se estudió la interferencia que puede ocasionar la presencia de otros iones en la formación del complejo cromo(III)-AEDDP, para lo cual se prepararon en las condiciones anteriormente fijadas, disoluciones de cromo de concentración 120  $\mu\text{g Cr/ml}$  y se adicionaron cantidades variables de los iones estudio de interferencia. Se realizaron las medidas en el espectrofotómetro a 520 y 405 nm, utilizando agua destilada como blanco. De los aniones estudiados interfieren: fosfato, tartrato, dicromato y wolframato, es tolerado el nitrito en cantidades un poco superiores a las del cromo y el tiocianato en cantidades 3 veces mayor. En cuanto a los cationes estudiados son tolerados en una proporción 4 veces mayores a las del cromo(III) el Bi(III), Mg(II) y Mn(II), interfieren el Al(III), Ti(IV), Fe(III), Sn(II),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Cu(II), Cu(I) y Co(II).

### 3 — METODO QUE SE PROPONE

El método que se propone se basa en la reacción entre el cromo(III) y el AEDDP a pH 5-5,5, utilizando el calor como catalizador para la formación del complejo Cr(III)-AEDDP.

### PROCEDIMIENTO

Tomar una parte alícuota de la disolución problema de cromo(III) de tal modo que la concentración resultante al diluir a 25 ml esté comprendida dentro

del intervalo óptimo de aplicación de la ley de Beer (desde 60 a 230  $\mu\text{g Cr/ml}$ ), añadir 5,5 ml de disolución de AEDDP al 2%, llevando a pH 5-5,5 con disolución de hidróxido sódico 0,1 M. Calentándose a continuación en un baño de agua hirviendo durante 50 minutos, se enfria y enrasa a 25 ml con agua destilada. Para el cálculo de la concentración de la disolución problema utilizar la curva de calibrado preparada con una disolución patrón de cromo.

Las medidas de absorbancia se realizan a 520 nm puesto que a esta longitud de onda el método es mucho más sensible.

### 4 — ESTUDIO COMPARATIVO

Con el objeto de estimar el valor del nuevo procedimiento para la determinación de cromo(III), se hace un estudio de los métodos absorciométricos propuestos para la determinación de cromo(III) con quelones. En la Tabla 1 se encuentran descritas las características de los diversos quelatos del cromo(III), de lo que se deduce que a pesar de que el método propuesto no es el más sensible de los estudiados, tiene a 520 nm una absortividad bastante aceptable.

### 5 — APLICACION A LA DETERMINACION DE CROMO EN ACEROS

Se aplicó el método que se propone a la determinación de cromo en una muestra patrón de acero con un contenido en cromo de 1,09%.

### PROCEDIMIENTO

Se disolvieron 2,00 g de muestra de acero tipo F-125 I.H.A. en 50 ml de HCl 1:1. Se oxidó posteriormente el hierro a hierro(III) añadiendo ácido nítrico y se calentó para eliminar el exceso del mismo. El hierro es extraído con éter (una primera extracción con éter etílico y una segunda con éter isopropílico). Se evaporó la fase acuosa a sequedad, se disolvió el residuo en HCl 1:1, y se procedió a la determinación del cromo utilizando como reactivo el AEDDP según el método propuesto.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2, indicando sólo los valores medios del contenido en cromo para cada una de ellas. Se comparan estos resultados con los dados por el certificado de análisis.



Tabla 1  
Características de algunos quelatos de Cromo(III)

Quelato	pH	Máximo de absorción (nm)	Intervalo ley Beer (µg/ml)	Absortividad molar	Refer.
Cr(III)-AEDT	4,5	545	5-150	200	[6]
Cr(III)-ADCT	2-6	540	4-80	198	[7]
Cr(III)-ADCT*	—	395	—	82	[8]
Cr(III)-ADCT*	—	555	—	142	[8]
Cr(III)-ADTP	2,3-5,5	545	10-150	153	[9]
Cr(III)-ADTP	2,3-5,5	385	10-150	109	[9]
Cr(III)-ATTH	3-5	390	20-300	109	[10]
Cr(III)-ATTH	3-5	540	20-300	154	[10]
Cr(III)-ANT	2-4	555	—	106	[11]
Cr(III)-ANT	2-4	405	—	110	[11]
Cr(III)-APDT	4,5	540	—	200	[12]
Cr(III)-AUD	4,8	420	95-2565	24,4	[13]
Cr(III)-AID	4-6	385	30-1100	82	[14]
Cr(III)-AID	4-6	520	30-1100	80	[14]
Cr(III)-AHDT	2,2-5	390	—	122	[11]
Cr(III)-AHEDT	2,2-5	545	—	153	[11]
Cr(III)-AEDDP	5-5,5	520	20-240	148	Propuesto

\* Indica que el medio es sulfóxido de dimetilo.

Tabla 2  
Análisis de acero F-125 I.H.A. con 1,09% de Cromo

Muestra n.º	% de Cr	Error relativo %
1	1,03	5,50
2	1,06	2,75
3	1,05	3,67
4	1,03	5,50
5	1,03	5,50
6	1,03	5,50
7	1,10	0,92
8	1,03	5,50
	$\bar{x} = 1,05$	$\bar{x} = 4,35$

Se aplica el cálculo estadístico basado en la prueba "t de Student" para un muestreo en una población en que la media es conocida [15], llegando a la conclusión de que no hay diferencia significativa entre los valores encontrados y los dados por el certificado de análisis.

Se estudió en la misma muestra la recuperación del procedimiento propuesto, obteniéndose resultados satisfactorios.

Recibido 15.Diciembre.1983

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M.ª DEL CARMEN CASAS LAIÑO, ROSA A. LORENZO FERREIRA, F. BERMEJO MARTÍNEZ, *Acta Quím. Compostelana*, **3** (4), 134-43 (1979).
- [2] M.ª DEL CARMEN CASAS LAIÑO, ROSA A. LORENZO FERREIRA, F. BERMEJO MARTÍNEZ, *Acta Quím. Compostelana*, **2**, 25-35 (1981).
- [3] H.J. YOE, A.C. JONES, *Anal. Chem.*, **16**, 111-15 (1944).
- [4] P. JOB, *Ann. Chim.*, **10** (9), 113-203 (1928).

- [5] A.E. HARVEY, D.L. MANNING, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4744-6 (1952).
- [6] S. ARRIBAS JIMENO, R. MORO GARCIA, M.L. ALVAREZ BARTOLOME, C. GARCIA BAO, *Inform. Quím. Anal.*, **27** (5), 201-8 (1973).
- [7] M.R. VERMA, V.M. BHUCHAR, K.L. AGRAVAL, R.K. SHARMA, *Mikrochim. Acta*, **766-9** (1959)-C.A. **56**, 4087b (1962).
- [8] A. CONCEIRO NINE, J.A. RODRIGUEZ VAZQUEZ, F. BERMEJO MARTÍNEZ, *Afinidad*, **34** (345), 197-9 (1977).
- [9] F. BERMEJO MARTÍNEZ, J.A. RODRIGUEZ CAMPOS, *Quím. e Industria*, **16** (6), 13-18 (1970).
- [10] F. BERMEJO MARTÍNEZ, A. LONGARELA PENNA, *Acta Cient. Comp.*, **8** (2), 85-104 (1971).
- [11] G. DEN BOEF, B.C. POEDER, *Anal. Chim. Acta*, **30** (3), 261-8 (1964).
- [12] S. VICENTE PEREZ, L. HERNANDEZ, J. ROSAS, *Quím. Anal.*, **28** (6), 283-8 (1974).
- [13] A. ALVAREZ DEVESA, C. BALUJA SANTOS, L. CES VIQUEIRA, *Quím. Anal.*, **30** (5), 267-70 (1976).
- [14] A. BERMEJO BARRERA, F. BERMEJO MARTÍNEZ, *Acta Quím. Compostelana*, **2** (4), 118-26 (1978).
- [15] JEAN PHILIPPE, "Les methodes Statistiques en Pharmacie et en Chimie", Masson et cie Editeurs, Paris VIº (1967), pag. 29 y 33-35.

## SUMMARY

A new method for the spectrophotometric determination of chromium with ethylenediamine-N,N'-dipropionic acid (EDDPA) as reagent is proposed. This metal reacts with EDDPA to form a complex with two absorption maxima (520 and 405 nm). The Beer's law is followed for 20 to 240 µg Cr/ml at 520 nm, and the optimal interval of application according with Ringbom is between 60 and 230 µg de Cr/ml. The molar absorptivity is 140 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> and the sensitivity 0,3513 µg/cm<sup>2</sup>. The composition of chromium complex, interferences, as well as reproducibility and precision were studied. The new method is compared with other similar methods, and this method is used for the determination of chromium in a standard sample of steel.