

R. 6537

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

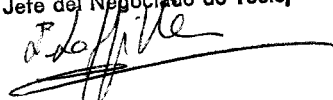
FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 134 número 42 del libro
correspondiente.

Sevilla, 5 NOV. 1986

El Jefe del Negociado de Tesis,



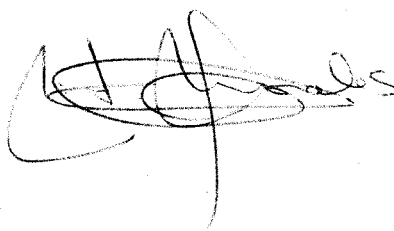
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA



NUEVOS DERIVADOS ASIMETRICOS DE LA CARBOHIDRACIDA
Y TIOCARBOHIDRACIDA COMO REACTIVOS ANALITICOS

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

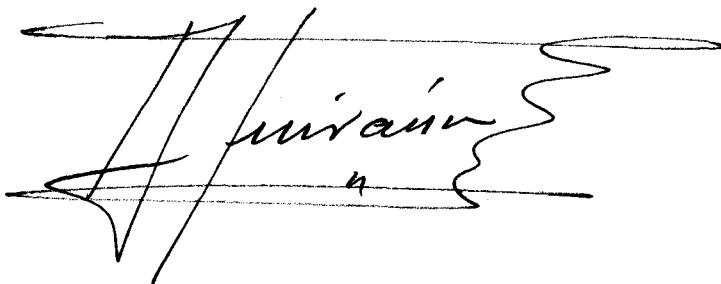
Trabajo presentado para aspirar al
Grado de Doctor en Farmacia por la
Lda. María Teresa Morales Millán



ALFONSO GUIRAUM PEREZ, CATEDRATICO DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

CERTIFICO: Que la presente Memoria, titulada: "NUEVOS DERIVADOS ASIMETRICOS DE LA CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA COMO REACTIVOS ANALITICOS", que presenta la Lda. D^a María Teresa Morales Millán, ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica, bajo la dirección da la Dra. D^a María Teresa Montaña González, reuniendo los requisitos necesarios para este tipo de trabajos.

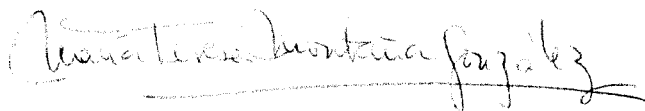
Y para que conste, expido y firmo la presente certificación en Sevilla, a cinco de Noviembre de mil novecientos ochenta y siete.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Guiraum", is written over two horizontal lines. The signature is stylized and somewhat cursive.

MARIA TERESA MONTAÑA GONZALEZ, PROFESORA TITULAR DE ANALISIS QUIMICO APLICADO Y BROMATOLOGIA DE LA CATEDRA DE ANALISIS QUIMICO DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada: "NUEVOS DERIVADOS ASIMETRICOS DE LA CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA COMO REACTIVOS ANALITICOS" que presenta la Lda. D^a María Teresa Morales Millán para aspirar al Grado de Doctor, ha sido realizada bajo mi dirección.

EL DIRECTOR

A handwritten signature in cursive script, reading "María Teresa Montaña González", written in dark ink. The signature is fluid and somewhat stylized, with a horizontal line drawn underneath it.

Fdo.: M^a Teresa Montaña González

La autora de la presente Memoria desea expresar su agradecimiento:

A D. Alfonso Guiraúm Pérez, Director del Departamento de Química Analítica, por su amabilidad y por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

A D. José M^a Trillo de Leyva por su inestimable apoyo y la ayuda prestada por el Departamento de Química Inorgánica que ha hecho posible la realización de una parte de este trabajo.

A D^a M^a Teresa Montaña González por su dirección y magnífica colaboración.

A D. Agustín García Asuero por sus consejos e inestimable ayuda prestada en todo momento.

A D^a Guillermina Galán Alfonso por su incondicional colaboración.

A D. Gustavo González González por su desinteresada ayuda.

A D. Corsino Alvarez Moro por la amable ayuda prestada.

A todos mis compañeros del Departamento por la simpatía y apoyo mostrados en todo momento.

INDICE

INDICE	I
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I.- TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA GENERAL	
UTILIZADA	14
Reactivos y disoluciones empleadas	15
Aparatos empleados	16
Métodos experimentales	18
CAPITULO II.- ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE LOS REACTIVOS	
Síntesis y análisis elemental de los reactivos	21
Espectros infrarrojos	22
Espectros ^1H - RMN	23
Espectros U.V. en distintos disolventes	23
Espectros U.V.- visible a distintos pH	29
Estabilidad a distintos pH	29
Estabilidad en presencia de agentes oxidantes y reductores .	36
Cálculo de las constantes de disociación	36
Método de las rectas concurrentes	50
Método de las rectas paralelas	67
Método de Agren-Sommer	68
Evaluación gráfica de las constantes de acidez	69
Evaluación de las constantes de disociación y de las absor-	70
bancias límite del reactivo DPST	73
Evaluación del pK_{a2} y $\text{A}_{\text{H}_3\text{R}^+}$	73
Evaluación del pK_{a3} y A_{HR^-}	73
Evaluación del pK_{a4} y $\text{A}_{\text{R}^{2-}}$	74
Evaluación de las constantes de disociación y de las absor-	74
bancias límite del reactivo DPSC	74
Evaluación del pK_{a2} y $\text{A}_{\text{H}_3\text{R}^+}$	74
Evaluación del pK_{a3} y A_{HR^-}	75
Evaluación del pK_{a4} y $\text{A}_{\text{R}^{2-}}$	75
Reaccionabilidad	160

CAPITULO III.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II) CON DPST	182
Espectro de absorción y estabilidad del sistema Zn(II)-DPST	183
Influencia del pH	183
Influencia de la disolución reguladora y de la fuerza iónica	185
Cantidad óptima de reactivo	185
Efecto del porcentaje de dimetilformamida	187
Orden de adición	187
Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de zinc con DPST	187
Estequiometría	188
Ley de Beer. Gráfico de Ringbom	188
Seguridad y precisión del método	195
Estudio de las interferencias	195
Eliminación de interferencias	204
Aplicación del método espectrofotométrico propuesto Zn-DPST a la determinación de zinc en muestras de interés bromatológico y preparaciones farmacéuticas	207
Importancia del zinc en nutrición humana	208
Determinación de zinc en aguas potables de suministro doméstico	208
Determinación de zinc en bebidas analcohólicas	215
Determinación de zinc en condimentos	215
Determinación de zinc en preparaciones farmacéuticas	218
 CAPITULO IV.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Hg(II) CON DPST	 221
Espectro de absorción y estabilidad del sistema Hg(II)-DPST	222
Influencia del pH	223
Influencia de la disolución reguladora del pH y de la fuerza iónica	223
Cantidad óptima de reactivo	226

	<u>Página</u>
Efecto del porcentaje de dimetilformamida	226
Influencia del orden de adición	226
Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de mercurio con DPST	228
Estequiometría	228
Ley de Beer. Gráfico de Ringbom	228
Seguridad y precisión del método	235
Estudio de las interferencias	235
Eliminación de interferencias	237
Aplicación del método espectrofotométrico propuesto Hg-DPST a la determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas. Estudio de la influencia de la matriz en la determinación de mercurio por el método propuesto en agua de mar	249
Determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas	250
Estudio de la influencia de la matriz en la determinación de mercurio en sal y agua de mar	253
CAPITULO V.-DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Bi(III) CON DPST	256
Espectro de absorción y estabilidad del sistema Bi(III)-DPST	257
Influencia del pH	257
Influencia de la disolución reguladora del pH y de la fuerza iónica	260
Cantidad óptima de reactivo	260
Efecto del porcentaje de dimetilformamida	260
Influencia del orden de adición	261
Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de bismuto con DPST	261
Estequiometría	261
Ley de Beer. Gráfico de Ringbom	261
Seguridad y precisión del método	267
Estudio de las interferencias	267
Aplicación del método espectrofotométrico propuesto Bi-DPST a la determinación de bismuto en preparaciones farma-	

	<u>Página</u>
céuticas	281
Determinación de bismuto en preparaciones farmacéu- ticas	282
RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	287
BIBLIOGRAFIA	292

INTRODUCCION

La carbohidracida y tiocarbohidracida son derivados hidracínicos de los ácidos carbónico y tiocarbónico (Esquema 1). Pueden considerarse los miembros finales de la secuencia estructural urea/tiourea, semicarbácida/tiosemicarbácida, estando además estructuralmente relacionados con los ácidos carbámicos y tiocarbámicos, así como con las aminoguanidinas.

Los derivados de la urea y tiourea han sido muy utilizados en Análisis Químico como reactivos analíticos; la lista sería interminable pudiéndonos remitir a la bibliografía especializada (1-3).

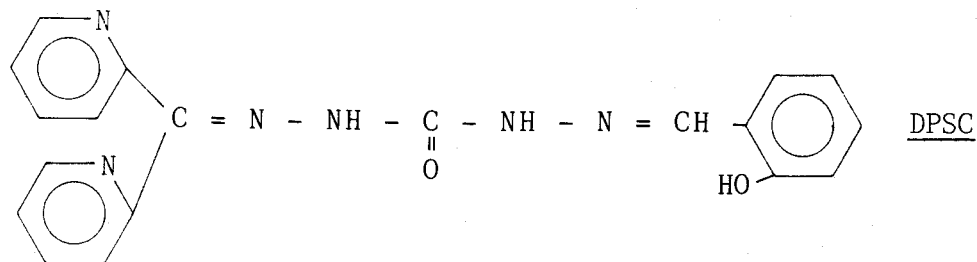
Si se consideran sólo las bases de Schiff de la monoaminourea (semicarbácida) y monoaminotiourea (tiosemicarbácida) con diversos aldehidos y cetonas, pueden citarse muchos compuestos que han sido objeto de numerosos trabajos y recopilaciones bibliográficas (4-7).

En fecha más reciente, se ha partido de la base de la diaminourea (carbohidracida) y diaminotiourea (tiocarbohidracida), condensándolas con aldehidos y cetonas aromáticas, obteniéndose bases de Schiff simétricas (8-16) y asimétricas (17-21) que han dado muy buenos resultados como reactivos analíticos fotométricos y fluorimétricos para la determinación de iones metálicos.

Con la presente Memoria se pretende ampliar este campo de investigación, iniciándose el estudio de nuevos derivados asimétricos de la carbohidracida y tiocarbohidracida, centrándonos en los dos compuestos que reúnen en su molécula dos anillos de piridina y uno de fenol, que previamente se habían considerado de forma separada en los derivados simétricos correspondientes (9, 10).

Todo ello con la doble finalidad de estudiar los correspondientes sistemas químicos de manera minuciosa, y de aplicar los resultados obtenidos al establecimiento de nuevos métodos analíticos de determinación de trazas metálicas.

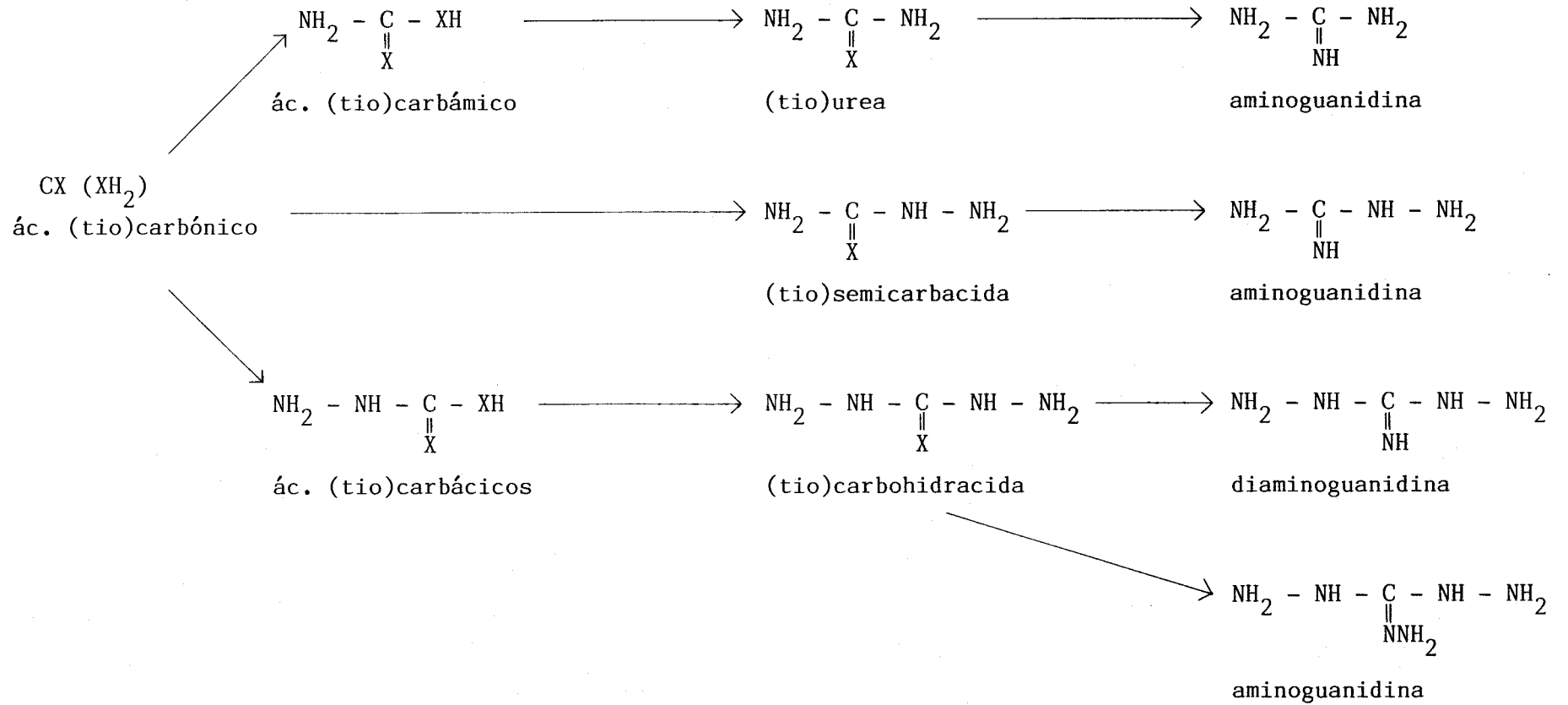
Los reactivos estudiados en la presenta Memoria son:

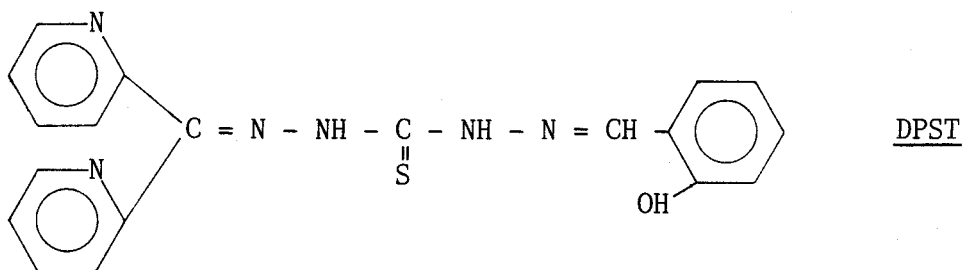


1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-carbohidrazona

Esquema 1.

Interrelación entre los derivados de los ácidos carbónico y tiocarbónico (X = O,S)





1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbohidrazona

No existiendo con anterioridad estos compuestos, obteniéndose por primera vez en nuestro laboratorio, es por lo que pueden ser propuestos como nuevos reactivos analíticos.

Antecedentes y bibliografía

La carbohidracida y tiocarbohidracida comenzaron a utilizarse con cierto retraso en el campo de las investigaciones químicas, especialmente si se considera su estrecha relación estructural con la urea. Ello se debe a que el descubrimiento de la hidrazina por Curtius en 1887, fué un requisito previo para la síntesis de carbohidracida.

Existen numerosos estudios sobre carbohidracida y tiocarbohidracida, considerando su síntesis, propiedades fisico-químicas, comportamiento ácido-base, reacciones hidrolíticas, reacciones de condensación con aldehidos y cetonas, descomposición térmica, reducción y oxidación, aplicaciones farmacéuticas y usos industriales. La bibliografía y consideración detallada de los mismos fué recogida en un trabajo anterior (8), y nos remitimos a él.

No obstante hay que destacar que la preparación de 1,5-(tio)carbohidrazonas ha sido extensamente descrita (22-34). La (tio)carbohidracida reacciona fácilmente con dos moléculas de aldehidos y cetonas para dar las correspondientes 1,5-(tio)carbohidrazonas. Estos compuestos son generalmente cristalinos y se ha sugerido que podrían ser útiles para caracterizar aldehidos y cetonas (32).

La síntesis de monocarbohidrazonas y monotiocarbohidrazonas, etapa previa a la obtención de los derivados asimétricos, ya había sido objeto de trabajos anteriores (25, 35-42), lo cual ha facilitado las tareas de síntesis. Una vez obtenidos los monoderivados, se obtienen los correspondientes compuestos asimétricos, siguiendo el método usual de obtención de bases de Schiff (43).

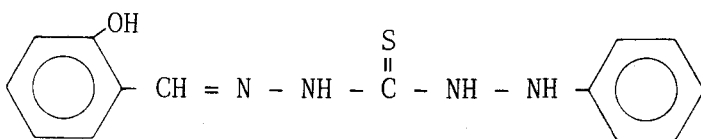
Muy interesantes son los trabajos sobre las características de los quelatos metálicos de la (tio)carbohidracida (44-50) y sus derivados. Nos referiremos a estos últimos que tienen mayor interés para nosotros.

Se han aislado y caracterizado los quelatos metálicos de algunos derivados mono y disustituídos de la tiocarbohidracida, e incluso de bases de Schiff de dicho compuesto. Dutt y Chakder (51,52), han estudiado los complejos de la benzoil-, acetyl-, nicotinoil-, 2-clorobenzoil-, y 2-hidroxibenzoiltiocarbohidracida con Ni(II). Estos complejos son del tipo (NiL_2Cl_2) , $(NiLCl_2) \cdot 4H_2O$ y NiL_2 , habiéndose registrado sus espectros I.R., estos datos junto con los parámetros del campo de ligando, indican que los complejos del tipo NiL_2Cl_2 tienen estructura pseudo-octaédrica, actuando el ligando como monodentado a través del átomo de azufre. Los complejos $NiLCl_2 \cdot 4H_2O$ son octaédricos polimerizados por las uniones a través de átomos de halógeno, en este caso el ligando actúa como bidentado coordinándose a través del átomo de azufre y uno de los nitrógenos finales. Los quelatos neutros son paramagnéticos, y se les ha asignado una estructura polimérica con uniones a través de los átomos de azufre.

Estos mismos reactivos reaccionan con Co(II) (53) habiéndose caracterizado y preparado cuatro tipos de complejos: (i) CoL_2Cl_2 , (ii) $(CoL_2(NO_3))NO_3$, (iii) $CoL_2Cl_2 \cdot 2$ dioxano y (iv) CoL_2 . Los tres primeros son octaédricos, los complejos neutros (tipo (iv)) son paramagnéticos y octaédricos con estructura polimérica debido a los puentes a través del átomo de azufre, de forma análoga a los quelatos de Ni(II) vistos previamente.

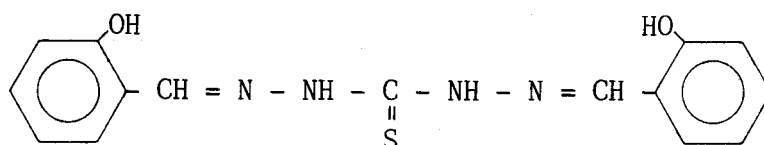
La 1-benzoil, 1-acetyl y 1-nicotinoiltiocarbohidracida forman quelatos con Cu(I) y Ag(I) (54) habiéndose aislado dos tipos de complejos cuprosos $CuL_2Cl \cdot H_2O$ y CuL , y uno solo de plata AgL . En el complejo $CuL_2Cl \cdot H_2O$, los ligandos actúan como monodentados coordinándose por el átomo de azufre, mientras que en los otros complejos, los ligandos actúan como tridentados, coordinándose por el átomo de azufre, el nitrógeno hidracínico y el nitrógeno amido.

La 1-saliciloil-5-fenil-tiocarbohidracida (55):



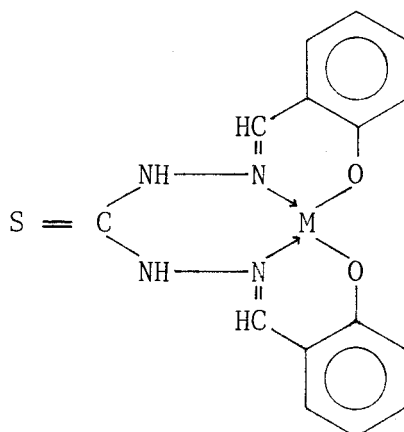
forma complejos con Ti(III) ($\text{TiL}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Fe(II) ($\text{FeL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni(II) (NiL_2), y Cu(II) ($\text{CuL}(\text{OH})$). El estudio de los mismos revela que el ligando actúa como tridentado, coordinándose por el oxígeno fenólico, el nitrógeno amido y el azufre. El complejo de cobalto es tetraédrico, el de cobre plano cuadrado, y los de titanio, hierro y níquel, octaédricos.

Con la 1,5-bis(saliciliden) tiocarbhidrazona (56):

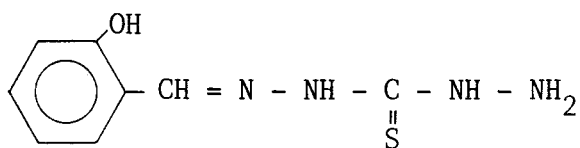


se han aislado complejos con Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) y Pb(II), que pueden presentar distintas fórmulas moleculares: $\text{ML} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{LAc}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cd(II)}, \text{Pb(II)}$; Ac = acetato; $n = 0, 2$). Estos complejos se han caracterizado por análisis elemental, estudio espectral y estudios magnéticos. El complejo de níquel $\text{NiL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fué aislado en dos formas: una tetraédrica diamagnética y otra hexacoordinada paramagnética. Al complejo diamagnético de níquel, así como al de Pd(II) análogo, se le ha asignado una estructura plana cuadrada; al complejo de zinc, tetraédrica; al de cobre, octaédrica distorsionada; y a los acetatos complejos de plomo y cadmio, estructuras diméricas.

Este reactivo forma también complejos con VO(II), Ni(II) y Cu(II), que han sido preparados por Gerbelen y col. (57). Según los autores, el ligando actúa como tetradentado a través de los átomos de oxígeno y los dos nitrógenos de los grupos azometinos, siendo los complejos del tipo ML.



La salicilmetilentiocarbohidrazona (58):



forma complejos de los tipos: MLCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pd}$); $\text{ML}_2(\text{SNC})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$); y $\text{NiL}(\text{SO}_4)$, caracterizados por análisis químicos y térmicos, y por los espectros electrónicos e IR.

Finalmente, la carbohidracida y la 1,5-bis(metiletiliden)carbohidrazona (59), reaccionan vigorosamente con los haluros de $\text{Cu}(\text{II})$ formando disoluciones azules $(\text{CuL}_2)^{2+}$, indicándose la presencia de un cromóforo del tipo CuN_4 . Además, se ha comprobado que el complejo de carbohidracida es plano cuadrado.

Carbohidrazonas y tiocarbohidrazonas como reactivos analíticos

Como se ha visto, la mayoría de los trabajos sobre este tipo de compuestos están centrados sobre reacciones con los metales, los átomos que participan en la quelación, y configuración de sus estructuras. La mayoría son estudios inorgánicos o fisico-químicos, tanto en su planteamiento como en la metodología empleada.

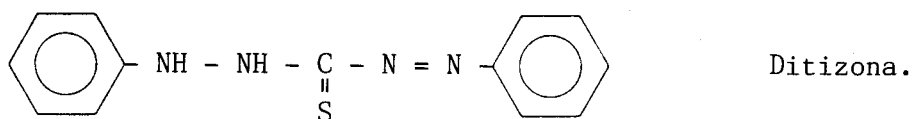
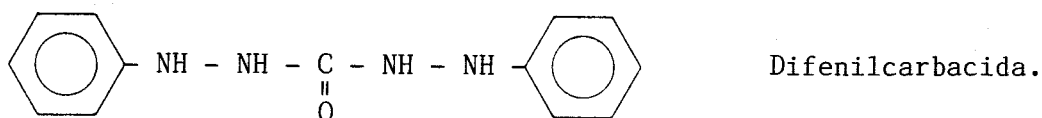
La tiocarbohidracida precipita cuantitativamente aldehidos y cetonas, dando productos de punto de fusión bien definidos, por lo que ha sido propuesta para la determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos, y, al mismo tiempo, resulta idónea para la identificación de los compuestos carbonílicos de partida (32, 60-62). También se ha propuesto como reactivo gravimétrico.

La carbohidracida y tiocarbohidracida forman precipitados muy característicos con algunos iones metálicos, tales como $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, y $\text{Cu}(\text{II})$, cuyas curvas termogravimétricas han sido objeto de estudio (32, 61). Así, se ha propuesto la determinación de molibdeno en presencia de wolframio y uranio. De la misma forma se ha descrito la precipitación de calcio y bario con tiocarbohidracida (28).

Por su poder complejante, la carbohidracida y tiocarbohidracida han sido empleadas como reactivos para la determinación cualitativa

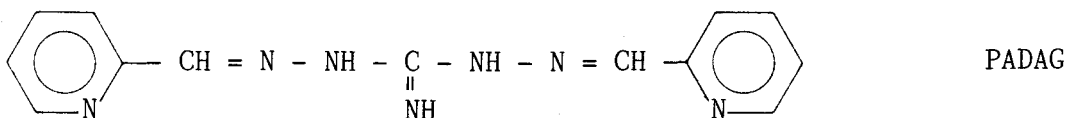
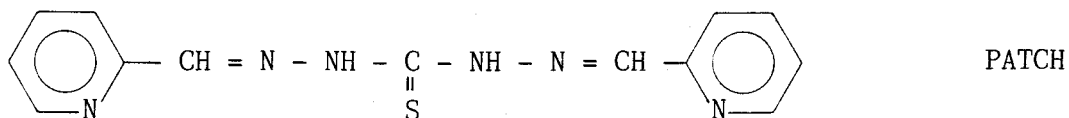
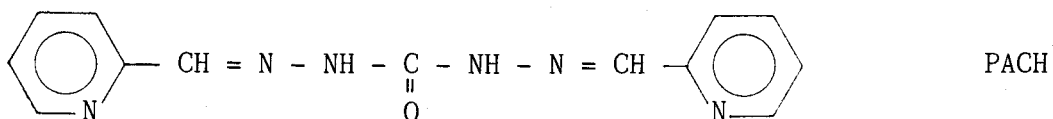
de cationes con los que dan reacciones coloreadas. La carbohidracida forma complejos coloreados con Cu(II), Ni(II) y Co(II) en disolución ácida (63,64), que se han utilizado en análisis cualitativo (65), y la tiocarbohidracida se ha usado para la separación de Zn(II), Cd(II), y Hg(II) por extracción en benceno, cloroformo, acetato de etilo y otros disolventes (66).

Del uso de los derivados de la carbohidracida y tiocarbohidracida como reactivos analíticos no pueden citarse claros antecedentes, aunque sí hay que señalar la estrecha relación estructural con reactivos tan clásicos y de tan amplio uso en el análisis de trazas metálicas como son la difenilcarbocida (1,5-difenilcarbohidracida) y la ditizona (1,5-difenil-tiocarbazona).



El estudio de las bases de Schiff derivadas de la carbohidracida y tiocarbohidracida, como reactivos analíticos, data de fecha reciente, y procede de nuestro Departamento de Química Analítica.

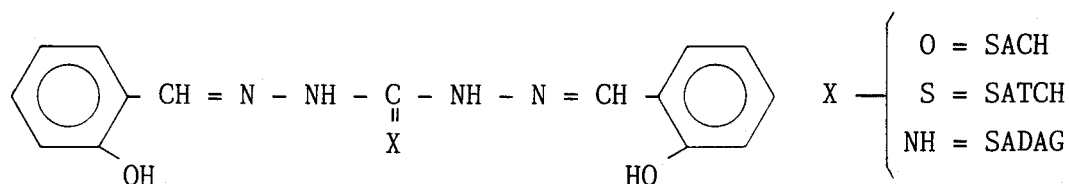
Los primeros reactivos sintetizados fueron las bases de Schiff de la carbohidracida, tiocarbohidracida y diaminoguanidina con picolin-2-aldehído (11):



estos reactivos han sido propuestos como reactivos fotométricos de Co(II) (12), Fe(II) (13) y Ca(II) (15) entre otros.

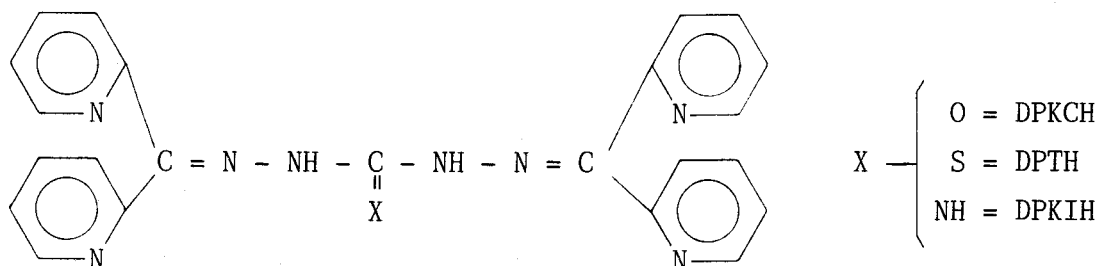
La determinación de Ca(II) con PACH ha sido aplicada a la determinación de este ión en agua, leche, tabaco y en preparaciones farmacéuticas (preparados multivitamínicos con minerales) (15).

Se han estudiado las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído (10) como reactivos espectrofotométricos y espectrofluorimétricos.



La SADAG se ha aplicado a la determinación fluorimétrica de zinc en colirios, antisépticos orales y pomadas (67). Así como la SATCH ha sido aplicada a la determinación fluorimétrica de galio en materiales biológicos (hígado, riñón, cerebro y orina)(68).

También se han estudiado las posibilidades analíticas de los derivados con di(2-piridil)cetona (9,14).



La 1,5-bis(di-(2-piridil)metilen)tiocarbohidrazona ha dado excelentes resultados en la determinación espectrofotométrica de Co(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) (69). El correspondiente derivado de la carbohidracida, es un reactivo fotométrico muy selectivo de Cu(II) en medio ácido, y se ha propuesto para la determinación de dicho elemento en alimentos, fármacos, aleaciones, etc. (16). Este último reactivo también da una reacción sensible con calcio en medio alcalino (70).

Con la introducción de los derivados asimétricos, se da un nuevo paso en este campo de investigación. Así, se estudian por primera vez las posibilidades analíticas de la 1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-tiocarbohidrazona (PSC) y la 1-(2-piridilmetilen)-5-(salicil-

metilen)-tiocarbohidrazona (PST), reactivos que reúnen en una sola molécula agrupaciones que antes se habían estudiado separadamente, anillos de piridina y fenol (17).

Los resultados fueron dos reactivos con características propias. Concretamente en el caso del derivado de la tiocarbohidracida, las reacciones presentaron un aumento de la sensibilidad y, además, una reaccionabilidad algo atípica si se compara con la de las tiocarbohidrazonas citadas previamente. Así, reacciones como las de Zn(II) (19), Hg(II) (20), Fe(II) (71) y Pd(II) (21), entre otras, son de un gran interés analítico.

Objeto del trabajo

Nuestro objetivo ha sido continuar ampliando el conocimiento y las aplicaciones de nuevos derivados asimétricos de la carbohidracida y tiocarbohidracida.

En la presente Memoria se aportan dos nuevos reactivos, el 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-carbohidrazona (DPSC) y el 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbohidrazona (DPST), que reúnen en su molécula dos anillos de piridina y uno de fenol, que ya se habían considerado de forma separada en los derivados simétricos correspondientes.

Al no estar descrita su síntesis, aunque sí la de las carbohidrazonas en general, se ha llevado a cabo la caracterización y estudio de sus propiedades fisico-químicas (Capítulo II). Dentro de este mismo Capítulo, se aborda un problema importante para el analista, la reaccionabilidad de estos compuestos. Ambos reactivos dan numerosas reacciones coloreadas, sobre todo el DPST.

No entra dentro del objetivo de esta Memoria estudiar exhaustivamente todas las reacciones, ni todas las posibilidades determinativas que se deducen del estudio general de reaccionabilidad, sino que hemos seleccionado aquéllas que nos han parecido más interesantes con vistas a su posible aplicación en análisis farmacéutico.

Por ello se ha seleccionado la reacción del zinc con DPST que posee elevada sensibilidad (Capítulo III), y se ha aplicado a la determinación de este ión en aguas de consumo público, condimentos y bebidas. También se ha aplicado a preparaciones farmacéuticas de muy dis-

tintas características y composición.

Ya que los compuestos de mercurio son utilizados con fines terapéuticos como agentes antisépticos y potentes diuréticos, se ha estudiado el sistema Hg(II)-DPST minuciosamente (Capítulo IV). Esta reacción tiene la peculiaridad de poder producirse de igual manera en presencia de grandes cantidades de AEDT, lo cual le confiere bastante selectividad y ventajosa aplicabilidad en el análisis de este metal en preparados farmacéuticos.

Siendo las sales de bismuto ampliamente utilizadas en Farmacia, se ha seleccionado la reacción Bi(III)-DPST , estableciéndose un método espectrofotométrico aplicable a la determinación de este elemento en preparados farmacéuticos (Capítulo V).

Por todo ello, podemos decir que el segundo objetivo de la presente Memoria ha sido la puesta a punto de métodos analíticos fotométricos sencillos de determinación de elementos metálicos en preparaciones farmacéuticas, que puedan ser aplicados en el control de calidad de la industria farmacéutica.

Determinación de elementos metálicos en preparaciones farmacéuticas

El análisis de medicamentos engloba el estudio tanto de las sustancias aisladas que poseen propiedades terapéuticas como el de las mezclas de ellas, prescritas por el médico bajo receta o preparadas de antemano y dispensadas con el nombre de especialidades farmacéuticas (72). Aunque la mayor parte de las sustancias de interés terapéutico son compuestos orgánicos, bastantes elementos metálicos poseen un considerable interés farmacológico, y son utilizados hoy en la práctica farmacéutica.

La presencia de elementos metálicos en preparaciones farmacéuticas se debe a diferentes motivos. Así, elementos trazas como hierro, cobre, manganeso, zinc, cobalto o molibdeno son necesarios para un normal metabolismo, no es de extrañar por tanto que formen parte de variadas preparaciones multivitamínicas como suplemento nutricional (73).

El elemento mineral contenido en una preparación dada posee actividad terapéutica por sí mismo o confiere propiedades especiales al compuesto orgánico que actúa de principio activo (74). Un ejemplo del primer caso son los compuestos de bismuto, tales como el carbonato,

que son empleados como remedio contra indigestiones, y en formulaciones más complejas en el tratamiento de úlceras de estómago (75). El segundo está bien ilustrado por el zinc, incluido en las preparaciones de insulina de acción retardada (76).

El uso de compuestos organometálicos se ha criticado debido a que su actividad es a menudo indisociable de su toxicidad (77).

Además, los iones metálicos pueden estar presentes en las preparaciones farmacéuticas como impurezas procedentes de las materias primas o introducidas en los procesos de fabricación (78). Así, el mercurio es utilizado como agente conservador. El cobre y el paladio, como catalizadores. Y el silicio, aparece como impureza en la producción de antibióticos.

Consecuentemente el control de calidad de los productos farmacéuticos requiere que se disponga de métodos analíticos adecuados para la determinación de elementos metálicos tales como: Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Na, Sb, Si, Ti y Zn, que son incluidos en las preparaciones farmacéuticas como principios activos. Todos ellos se encuentran en la Farmacopea francesa (79), Farmacopea británica (80), y Farmacopea de los Estados Unidos (81). Otros metales son incluidos como impurezas en estas mismas farmacopeas: Ag, Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, K, Mg, Mn, Na, Pb, Pd, Se, Sn, Sr y Zn.

Por otro lado, la determinación de iones metálicos puede utilizarse en la determinación indirecta de principios activos en los preparados farmacéuticos (82). Así, el ácido flufenámico, un antiinflamatorio no esteroide, forma un quelato con cobre, en presencia de la 2-(2-hidroxietil)piridina. El cobre puede ser determinado por espectroscopía de absorción atómica después de extraerlo del quelato con acetato de propilo. Este método (83) es más sensible que el basado en la absorción UV (84) o que el método fluorimétrico (85), y es adecuado para realizarlo en un hospital en análisis de rutina.

El análisis de iones metálicos en preparaciones farmacéuticas presenta el problema de la matriz, generalmente compleja, en donde se encuentran. Por otro lado, el procedimiento analítico también va a depender de la forma farmacéutica de que se trate. Así, las grageas pueden llevar una cobertura coloreada para mejorar la aceptabilidad visual de la preparación y para su rápida identificación (86). Un

tratamiento preliminar de la muestra puede ser necesario en muchos casos.

Si los elementos metálicos están en disolución o pseudodisolución podría hacerse simplemente una dilución, siempre que se compruebe que no existen otros tipos de interferencias.

Si la preparación farmacéutica es una forma sólida, el problema es más sencillo si el elemento metálico es soluble en agua. No obstante, habría que eliminar la fracción insoluble de los excipientes, los cuales a veces toman un estado coloidal. En otro caso, habría que separar el componente metálico bien por una mineralización de la matriz orgánica (87) o por un adecuado procedimiento de extracción (88).

En cuanto a soluciones oleaginosas parece ser que lo más conveniente sea hacer una extracción en ácidos (89).

Estas consideraciones y otras de matices más puramente sociales, como son el alto consumo de medicamentos y la automedicación, en nuestra sociedad actual, muestran la necesidad de un control de calidad de los medicamentos, y dentro de este control deben estar incluidos los elementos metálicos, dada su importancia como principios activos, contaminantes y toxicidad.

Además, su interés radica en la esencialidad de muchos metales para un normal metabolismo a una determinada concentración, pero a concentraciones superiores pueden ser potentes tóxicos, es decir, el umbral entre actividad terapéutica y toxicidad, no está a veces todo lo separado que sería deseable.

Por todo ello, los elementos metálicos deben ser determinados lo más exacta y rápidamente posible, son necesarios por tanto métodos analíticos sensibles, sencillos, dignos de confianza y a ser posible baratos.

CAPITULO I

TECNICAS EXPERIMENTALES Y

METODOLOGIA GENERAL UTILIZADA

Reactivos y disoluciones empleadas

Todos los reactivos empleados en las experiencias son de grado analítico o, al menos, de la suficiente pureza para el propósito considerado en cada caso.

Las materias primas empleadas en la síntesis de los reactivos son productos comerciales utilizados sin sufrir recristalización posterior alguna, excepto la tiocarbhidracida que ha sido previamente sintetizada en nuestro Departamento a partir de sulfuro de carbono e hidracina (8).

En todo el trabajo experimental se han usado disoluciones de los reactivos al 0,1% (p/v) en dimetilformamida, 10^{-3} M en dimetilformamida y 10^{-3} M en etanol, si bien en casos aislados se han usado otras de concentración distinta que se indican en cada caso.

En la mayor parte de este trabajo se ha empleado ácido clorhídrico (0,1 N o más concentrado) e hidróxidos de sodio o de potasio (0,1 N o más concentrado), para el ajuste del pH, cuando no se emplean disoluciones reguladoras para tal fin.

Asimismo se han empleado las siguientes disoluciones reguladoras:

Disolución reguladora de pH 4,3. Se prepara disolviendo 5 g de acetato sódico en agua destilada, añadiendo a continuación 8,03 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 l.

Disolución reguladora de pH 7,4. En un matraz aforado de 100 ml se añaden 50 ml de KH_2PO_4 0,1 M y 39,1 ml de NaOH 0,1 M, y se enrasa con agua destilada.

Disolución reguladora de pH 9,8. Se prepara disolviendo 10 g de cloruro amónico en agua destilada y añadiendo 65 ml de amoniaco, enrasando con agua destilada hasta 1 l.

Disolución reguladora para Zn(II) de pH 5,3. Se prepara disolviendo 13,4 g de acetato sódico trihidrato en agua destilada, añadiendo a continuación 2,1 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 l.

Disolución reguladora para Hg(II) de pH 4,8. Se prepara disolviendo 56,0 g de hidróxido potásico y 37,0 g de AEDT $\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 500 ml de agua. Una vez obtenida una disolución transparente, se añaden 100 ml de ácido acético glacial y se lleva a 1 litro con agua destilada.

Disolución reguladora para Bi(III) de pH 3,6. Se prepara mezclando 25,0 ml de ácido fórmico glacial y 17,0 g de hidróxido potásico, completando hasta 1 litro con agua destilada.

Las disoluciones de cationes empleadas en las determinaciones espectrofotométricas fueron las siguientes:

-Disolución de $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que contiene 5,2060 g de zinc por litro. Esta concentración se determina volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador.

-Disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que contiene 4,8402 g de mercurio por litro, en medio HCl 1 M. Esta concentración se determina por volumetría indirecta con AEDT, usando disolución de Zn(II) previamente valorada.

-Disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que contiene 5,1409 g de bismuto por litro, en medio HNO_3 4 M. Esta concentración se determina volumétricamente con AEDT usando violeta de brenzocatequina como indicador.

Las demás disoluciones empleadas han sido preparadas y valoradas por el método adecuado, o bien se han utilizado disoluciones que estaban disponibles en nuestro Laboratorio procedentes de investigaciones anteriores.

Las disoluciones de iones metálicos de menor concentración (10 a 100 ppm) se prepararon a partir de las disoluciones mencionadas anteriormente mediante cuidadosa dilución, y se renovaron con frecuencia adecuada.

Se ha usado agua destilada, destilada-desionizada o bidestilada en todas las experiencias.

Aparatos empleados

Todas las pesadas que requerían exactitud se han llevado a cabo en balanzas analíticas marcas E. Mettler (Zurich) modelo Type H6, y Sartorius 2442, que aprecian hasta la décima de milígramo. Las pesadas aproximadas se han llevado a cabo en una balanza granatario Mettler P1210, así como en un granatario de doble platillo convencional.

Para el trazado de los espectros en la región visible y ultravioleta se han empleado los espectrofotómetros Spectronic 2000 (Bausch & Lomb, Rochester) y Perkin Elmer modelo 554 programable, equipados con registro gráfico.

Las medidas analíticas a longitud de onda fija se han realizado en los espectrofotómetros Perkin-Elmer modelo 554 programable, cuando se medía en la región ultravioleta del espectro (determinación de las constantes de acidez de los reactivos), y en el Spectronic 2000 cuando se medía en la región visible del espectro (estudio de las reacciones coloreadas). Se han empleado en todos los casos cubetas de cuarzo (UV) o de vidrio (visible) de 1,0 cm de paso de luz.

Para las medidas de pH se han empleado los pH-metros Crison modelo 501 y Beckman modelo 70, equipados con electrodos combinados de vidrio-calomelanos. Los pH-metros han sido calibrados utilizando disoluciones reguladoras acuosas de pH exactamente conocidos.

Como los valores de pH han sido medidos en disoluciones agua-etanol y agua-dimetilformamida, el electrodo combinado de vidrio-calomelanos no representa la misma función que en agua. A lo largo de esta Memoria utilizaremos el término pH para indicar la lectura del pH-metro y no la concentración de iones hidrógeno en disolución, como es habitual en el trabajo analítico. Así pues, los valores de pH medidos en medio mixto agua-etanol o agua-dimetilformamida no han sido corregidos a medio acuoso.

Los puntos de fusión de los compuestos se midieron en un medidor de puntos de fusión Büchi modelo 510.

Los microanálisis elementales se han realizado en el Instituto de Química Orgánica General de Madrid (C.S.I.C.) con un autoanalizador Perkin-Elmer 240.

Los espectros IR de los ligandos se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 621, del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla. Se ha usado la técnica del KBr.

Los espectros de RMN de los reactivos se han realizado en un BRUKER WP 80 SY del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla.

Las fases sólidas cuando procede, se separan de las disoluciones bien por filtración (papel Albet nº 240) o mediante la utilización de centrífuga de motor de tipo convencional (Orto).

Para la realización de cálculos se han utilizado una calculadora Texas Instruments programable 58 C de memoria constante con módulo general incorporado, provista de impresora PC-100B, así como una calculadora Casio Personal Computer PB-700 con impresora FA-10.

Métodos experimentales

La síntesis de los reactivos se describe detalladamente en el Capítulo II.

Los espectros de los reactivos en distintos disolventes se realizaron a partir de disoluciones $10^{-3}M$ en etanol para el reactivo DPST y $10^{-3}M$ en dimetilformamida para el reactivo DPSC, debido a la menor solubilidad de este compuesto. Por dilución adecuada se dispusieron en matraces de 25 ml otras de concentración $2 \times 10^{-5}M$. Las muestras contenían, en general, un 2% de etanol o dimetilformamida (según el reactivo), y el resto del disolvente correspondiente, si bien en algunos casos que se indicarán, se aumentó este porcentaje. Los espectros se registraron frente a blanco del correspondiente disolvente que contenía el porcentaje adecuado de etanol o dimetilformamida.

Los espectros de los reactivos a distintos pH se realizaron para el reactivo DPST a concentración $3 \times 10^{-5}M$ y $4 \times 10^{-5}M$ para el reactivo DPSC. El medio contenía un 11% y un 14% de dimetilformamida para el reactivo DPST y DPSC respectivamente. Ninguna de las muestras llevaba fuerza iónica. El registro gráfico de los espectros se llevó a cabo frente a blancos preparados de igual forma pero sin reactivo.

Los espectros para el estudio de la hidrólisis de los reactivos se realizaron a partir de disoluciones $10^{-3}M$ en etanol para DPST y $10^{-3}M$ en dimetilformamida para DPSC. Por dilución adecuada se dispusieron en matraces de 25 ml, otras de concentración $2 \times 10^{-5}M$ en agua, con un 24% de etanol para el reactivo DPST y un 12% de dimetilformamida para DPSC. Los distintos pH se obtuvieron con disoluciones reguladoras o, en los pH extremos, con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico. No se usó agente salino. El registro gráfico de los espectros se llevó a cabo frente a blancos preparados de igual forma pero sin reactivo.

La estabilidad en presencia de agentes oxidantes y reductores se ha estudiado sobre disoluciones diluidas de los reactivos a dos pH: acético-acetato y amónico-amoniaco. Las muestras se prepararon en matraces de 25 ml, con un 12% de dimetilformamida y concentraciones de reactivo $2 \times 10^{-5}M$ para el caso DPSC, y las mismas concentraciones con un 24% de etanol para DPST. La cantidad de agente oxidante y reductor adicionado fué de 0,1 g en todos los casos. Como en el caso ante-

rior los espectros se registraron frente a blancos de igual composición pero sin reactivo.

La curva absorbancia-pH se realizó a concentración $4 \times 10^{-5} M$ para ambos reactivos. El medio contenía 14% de dimetilformamida y era 0,1M en KCl. El pH se ajustó con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico. La absorbancia correspondiente se obtuvo como media de tres determinaciones. La absorbancia se midió frente a un blanco preparado de igual forma pero que no contenía reactivo ni agente de pH, y a longitudes de onda en que las absorbancias de las distintas formas de los reactivos presentaban mayores diferencias.

La reaccionabilidad de los reactivos con iones metálicos por espectrofotometría se realizó en matraces de 25 ml, con cantidades variables de ión metálico, 2,5 ml de reactivo al 0,1% en dimetilformamida, 5 ml de dimetilformamida para el reactivo DPST o 9 ml de dimetilformamida para el reactivo DPSC, 5 ml de disolución reguladora o bien 1,5 ml de HCl 1M, y agua destilada hasta enrase. Los espectros se registraron frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión.

En la determinación espectrofotométrica de zinc, mercurio y bismuto, muchos datos están incluidos junto con los resultados de las experiencias, o bien con las tablas y gráficas correspondientes por lo que sólo nos limitaremos a indicar algunas consideraciones generales.

Se han utilizado, generalmente, matraces de 25 ml, midiéndose la absorbancia en cubetas de vidrio de 1,0 cm de paso de luz, frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión.

Se requiere meticulosa limpieza y cuidado en la preparación de las muestras, especialmente en la determinación espectrofotométrica de zinc, para prevenir la contaminación de los reactivos y disoluciones

En el estudio de la estequiometría de los quelatos, el orden usado fué el del procedimiento recomendado. Todas las muestras contenían de un 30% a un 40% de dimetilformamida, que se especifica en cada caso.

Los estudios de la ley de Beer, seguridad y precisión del método, y aplicación se realizaron siguiendo el procedimiento recomendado.

En el estudio de interferencias, éstas se añadían inmediatamente después del catión, y en el de eliminación de interferencias, el enmascarante se añadía inmediatamente después de la interferencia a eliminar. En las experiencias en que se introdujeron modificaciones del procedimiento, se indican detalladamente en cada caso.

Todos los valores de longitud de onda, λ , indicados en la presente Memoria se expresan en nanómetros (nm), y todos los valores de absorptividad molar, ϵ , están dados en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Por último conviene indicar que se han utilizado algunas abreviaturas en la exposición de los datos estadísticos. Estas son:

n.- Número de puntos usados en el tratamiento estadístico.

\bar{x} .- Valor medio.

O.O.- Ordenada en el origen.

P.- Pendiente.

c.c.- Coeficiente de correlación.

s.- Desviación estandar de n-1 valores.

s_m .- Desviación estandar de la media.

En los casos en que se dá un valor medio de varias determinaciones, siempre se expresa como $\bar{x} \pm s$.

CAPITULO II

ESTUDIO FISICO-QUIMICO

DE LOS REACTIVOS

Síntesis y análisis elemental de los reactivos

La síntesis de los reactivos se ha efectuado en dos pasos, obteniéndose en primer lugar el correspondiente monoderivado con salicilaldehído, siguiendo la técnica descrita por Brown y col. (25) para la monocondensación entre el benzaldehído y la tiocarbhidracida. Los resultados obtenidos y los análisis elementales, con respecto al salicilaldehído, coinciden con los obtenidos por Rosales (17).

Una vez obtenidos los correspondientes monoderivados, se condensaron con dipiridilcetona, siguiendo los métodos usuales de obtención de bases de Schiff (43) con algunas modificaciones.

Procedimiento

DPSC. Se disuelven a reflujo 0,5 g de monoderivado en 65 ml de etanol, se añaden 1 ml de ácido acético glacial y 0,5 g de dipiridilcetona disuelta en etanol. Cuando lleva 1h. 30min. a reflujo se añaden aproximadamente unos 400 ml de agua caliente hasta turbidez. Se deja 30min. más a reflujo y se enfría a temperatura ambiente y luego en frigorífico. El producto precipita en forma de polvo amarillo, el cual se recrystaliza en etanol. El punto de fusión es de 235-7° C, y se confirmó su estructura por análisis elemental:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Calculado para $C_{19}H_{16}N_6O_2$	63,33	4,45	23,33
Hallado	63,47	4,45	23,53

DPST. Se disuelven a reflujo, 0,5g del correspondiente monoderivado en 100 ml de etanol, se añaden 1 ml de ácido acético glacial y 0,5 g de dipiridilcetona disuelta en etanol. Cuando lleva 1h. 30min. a reflujo se añaden aproximadamente 300 ml de agua caliente y se deja otros 30min. más a reflujo. Se enfría a temperatura ambiente y luego en frigorífico, precipitando el producto en forma de polvo amarillo, el cual se recrystaliza en etanol. El reactivo tiene un punto de fusión de 178-81° C, y el resultado del análisis elemental es el siguiente:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>	<u>% S</u>
Calculado para $C_{19}H_{16}N_6OS$	60,64	4,25	22,34	8,51
Hallado	60,20	4,58	21,75	8,40

Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos (*) de los reactivos DPSC y DPST son complejos debido a que la porción aromática de las moléculas causa numerosas bandas. El solapamiento entre las bandas hace que una interpretación detallada de los mismos sea muy difícil.

No obstante, pueden localizarse las frecuencias de vibración más características gracias a que los espectros de la carbohidracida (90) y tiocarbohidracida (35) están descritos en la bibliografía detalladamente.

También están descritos y discutidos los espectros infrarrojos de algunas dicarbohidrazonas (23) y ditiocarbohidrazonas (91), así como el espectro de la piridina (92-94).

La asignación de las principales bandas se detallan en la Tabla 1, y los correspondientes espectros aparecen en las Figuras 1 y 2.

Con pequeñas diferencias, los espectros de los dos derivados, según se aprecia, son bastante similares.

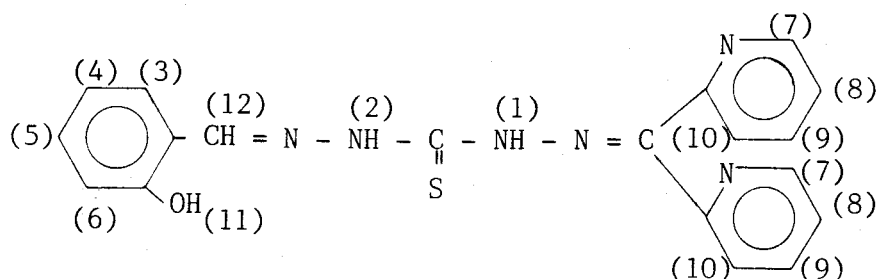
La absorción del -NH- hidracínico tiene lugar a 3440 cm^{-1} .

La presencia de los nucleos aromáticos en las estructuras hace imposible realizar una asignación correcta de las vibraciones de tensión $\nu_{\text{C=N}}$ y $\nu_{\text{C=C}}$, produciéndose la absorción de todos estos enlaces entre $1620-1400 \text{ cm}^{-1}$.

La absorción correspondiente al enlace C=O para DPSC, y del C=S para DPST aparecen en la zona de 1715 y 1220, tal como indica la bibliografía (95).

Espectros ^1H - RMN

Se han registrado los espectros de ^1H - RMN de los reactivos DPSC y DPST en DMSO-d_6 . Los dos espectros son similares, y su asignación ha sido análoga. La Figura 3 muestra el espectro para el DPST.



(*) Agradecemos a la Dra. D^a M^a de Gracia García Martín la realización de los espectros de IR y sus consejos sobre los mismos.

Tabla 1 . Espectros infrarrojos de los reactivos.

Asignación	DPSC	DPST
Vibración -NH-	3440 w	3440 w
Vibración C=O	1715 s	
Vibración -C=N (hidrazona) y bandas de respiración de los anillos aromáticos (ν C=N y ν C=C)	1620-1400 s	1620-1400 s
Vibración -C-N	1325 s	1310 s
Vibración C=S		1220 m
Flexión C-H aromático en el plano	1275-950 m	1200-900 m
Flexión C-H aromático fuera del plano	900-600 w	900-600 w

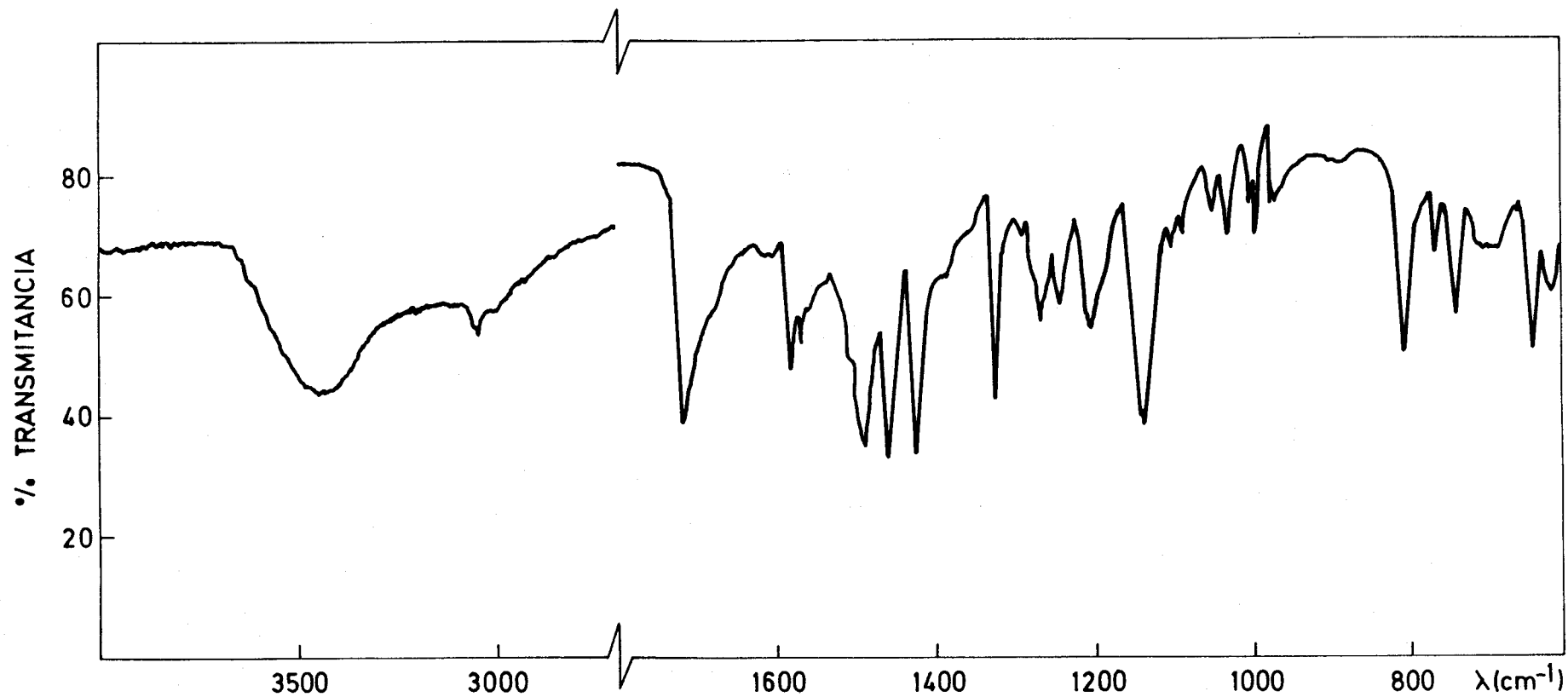


Figura 1 .- Espectro infrarrojo de la 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-carbohidrazona (DPSC).

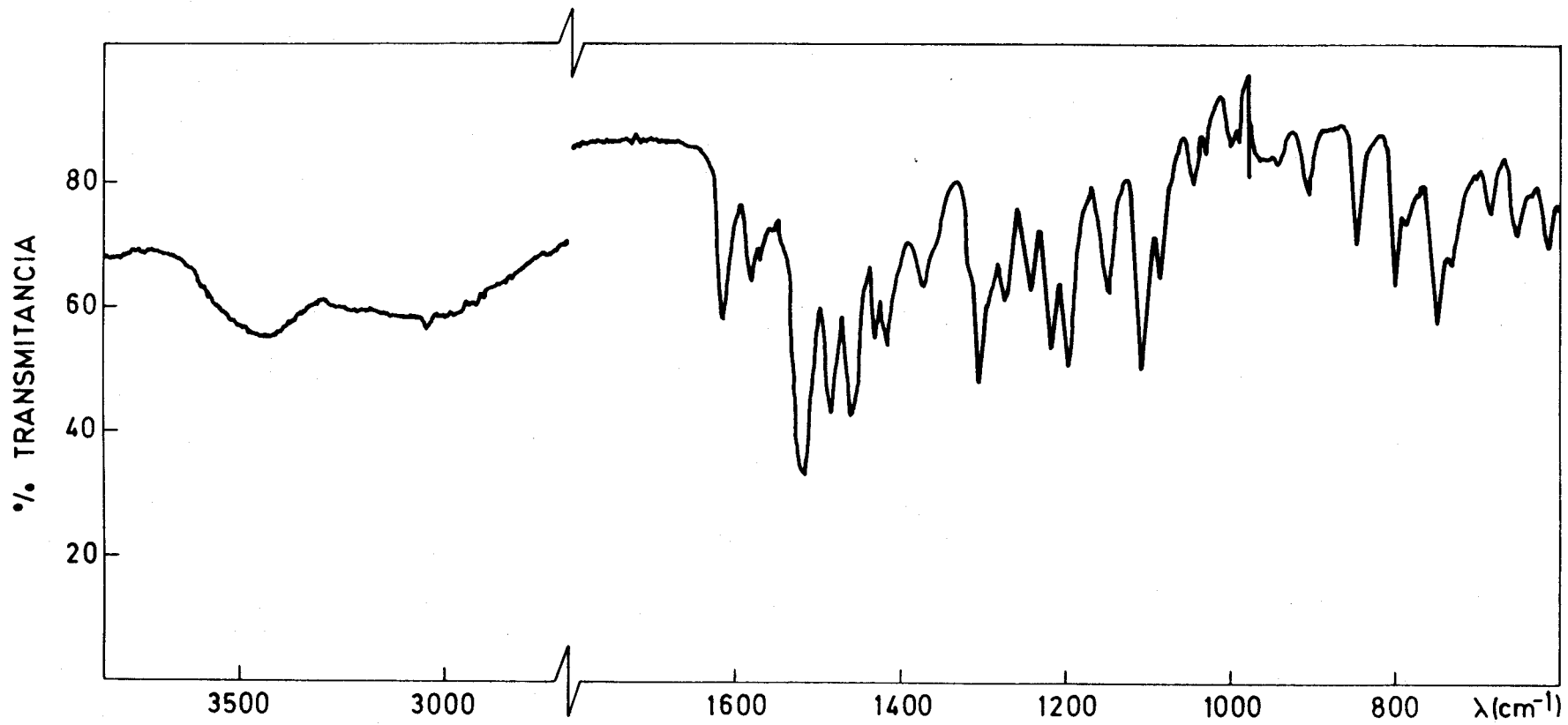


Figura 2 .- Espectro infrarrojo de la 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbhidrazona (DPST).

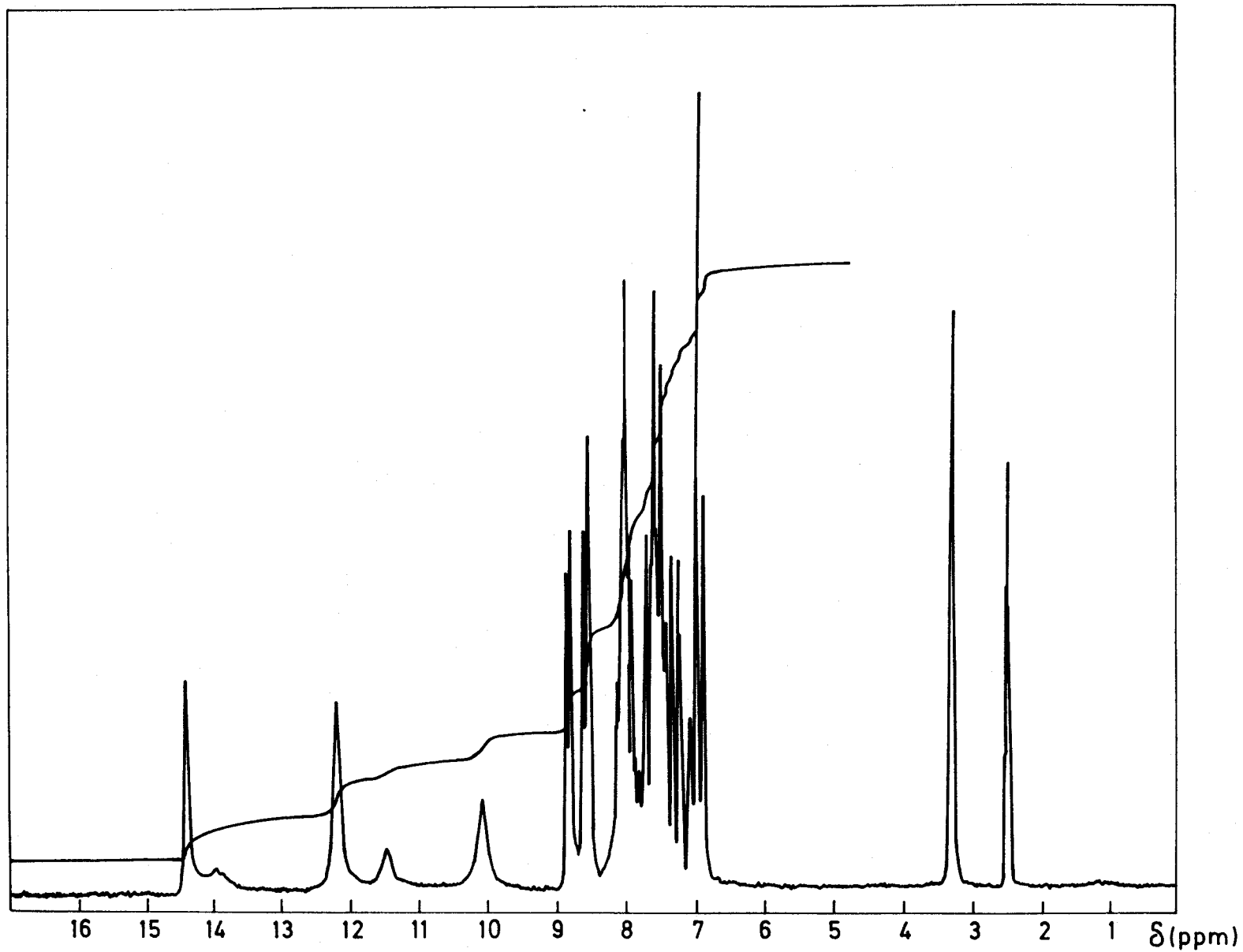


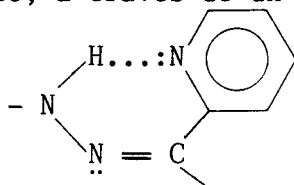
Figura 3.- Espectro ^1H - RMN de la 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbhidrazona (DPST).

Las señales correspondientes a los protones aromáticos (3-10) aparecen en el intervalo 6,8-9 ppm.

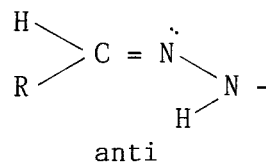
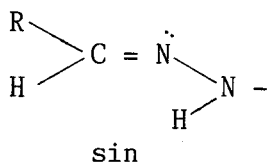
El sistema es excesivamente complejo para la correcta asignación de las señales de resonancia de cada protón. Puede destacarse sin embargo una señal centrada a $\delta = 8,75$ correspondiente a los 2 H α en el anillo de piridina (protones 7).

La señal de resonancia del OH fenólico se produce a 10,07 ppm(H-11).

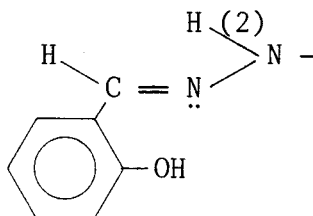
A campo bajo ($\delta : 11-14,5$ ppm) aparece un grupo de tres señales que se asignan a los dos NH de hidrazina. La señal a campo menor ($\delta = 14,41$) se puede asignar al NH(1) que estaría formando un puente de hidrógeno con el N piridínico, a través de un ciclo de seis miembros(96).



Las señales a $\delta 12,19$ y $11,46$ se asignan a los isómeros sin y anti del NH(2). Teniendo en cuenta los trabajos de Bellanato y col.(97) y Karabatsos y col.(98,99), la señal de NH que resuena a campo más bajo corresponde al isómero sin.



Esto nos indica que en nuestro caso el isómero predominante es el sin:



Queda por asignar el CH de imina, que según acabamos de comentar debería de aparecer para los dos isómeros sin y anti. Teniendo en cuenta los datos de la bibliografía (97 - 99) se puede asignar la señal a $\delta = 8,56$ ppm al H de imina del isómero sin. El H del isómero anti estaría 0,5-1 ppm más apantallado y además en mucha menor proporción que el H del isómero sin. Esto unido al complejo sistema de señales de los protones aromáticos hace imposible su asignación.

No nos ha sido posible asignar la pequeña señal a $\delta = 14$ ppm.

(*) Agradecemos a los Profesores D. J. Galvis y D. F. Zorrilla la realización de los espectros RMN, y su valiosa orientación. Asimismo, agradecemos a D. J.M. Llera su colaboración en la asignación de los mismos.

Espectros U.V. en distintos disolventes

Se han registrado los espectros U.V. de los reactivos, siguiendo la metodología detallada en el Capítulo I, en diversos disolventes de distinta polaridad: agua, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, acetona, metilisobutilcetona, cloroformo, eter etílico, benceno, dioxano y tetracloruro de carbono.

Las muestras preparadas contenían, en general, un 2% de etanol en el caso del reactivo DPST o un 2% de dimetilformamida para DPSC, y el resto del disolvente correspondiente.

En los disolventes benceno y tetracloruro de carbono, ambos reactivos precipitan, y fué necesario aumentar este porcentaje a un 15% aproximadamente.

El reactivo DPST es poco soluble en agua y en cloroformo, siendo necesario un 24% y un 14% de etanol respectivamente en la preparación de las muestras.

En las Figuras 4, 5, 6 y 7 se recogen los espectros de los reactivos en distintos disolventes, y en la Tabla 2 se indican los valores de las longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar, ordenados según la constante dieléctrica del disolvente.

Los espectros de absorción de ambos reactivos presentan ligeros desplazamientos batocrómicos e hiperocrómicos respecto a los derivados PSC y PST (18), lo cual puede deducirse comparando las fórmulas estructurales de estos compuestos.

Puede observarse que la longitud de onda en el máximo de absorción, no sufre variaciones significativas al pasar de un disolvente a otro. En general, aumenta ligeramente al disminuir la polaridad del disolvente, lo cual es característico de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$

Los valores de la absorptividad molar, como cabría esperar son más elevados para el reactivo DPST que para el DPSC, y superiores en ambos casos a los que presentan los derivados PSC y PST.

Espectros U.V.-visible a distintos pH

Se han registrado los espectros de los reactivos DPSC y DPST en medio agua-dimetilformamida a distintos pH. Los resultados obtenidos se muestran en la Figuras 8 y 9, y las características de los espectros

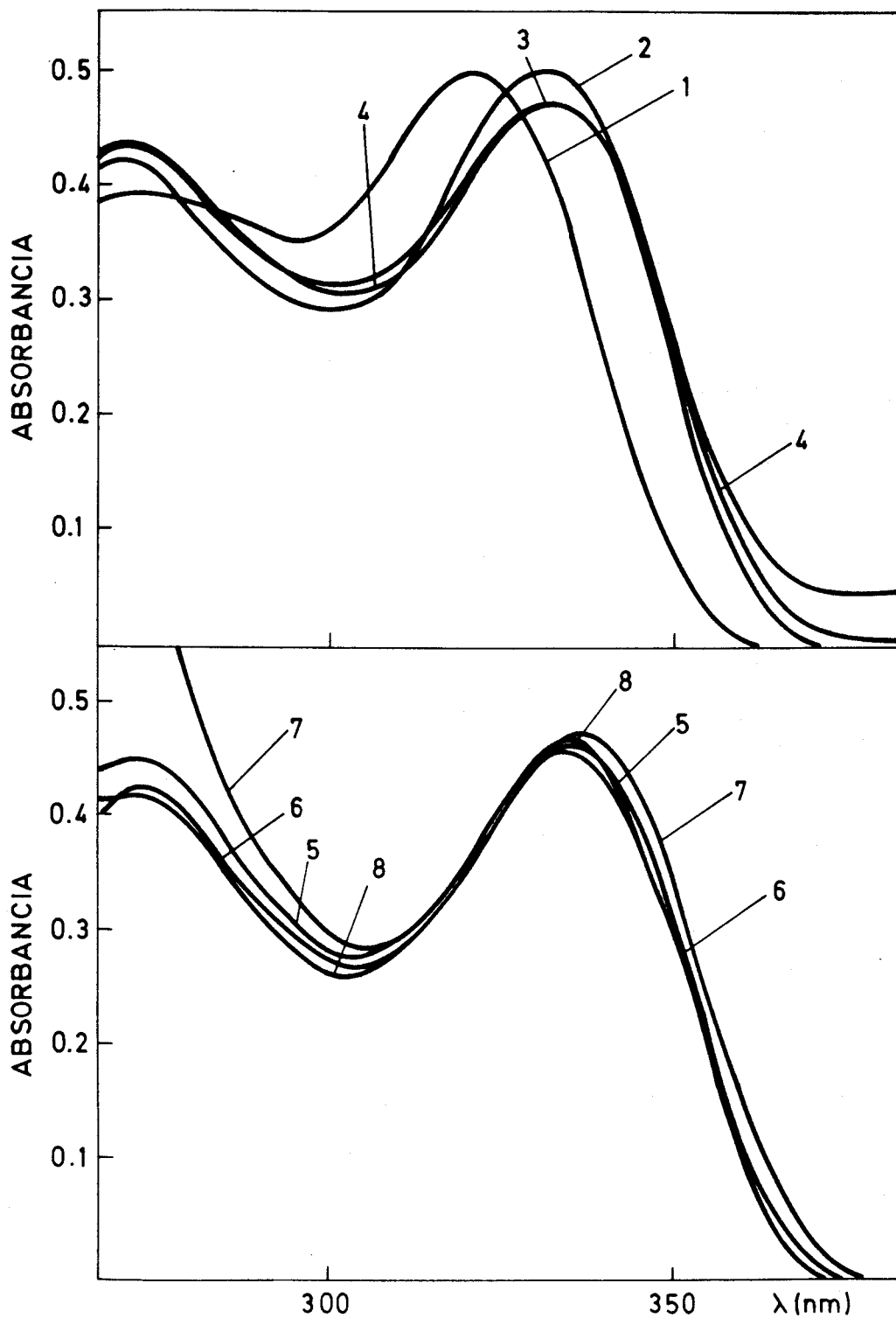


Figura 4.- Espectros UV de DPSC en distintos disolventes.

1.- agua; 2.- etanol; 3.- dimetilformamida; 4.- dimetil-sulfóxido; 5.- dioxano; 6.- cloroformo; 7.- tetracloruro de carbono; 8.- eter etílico.

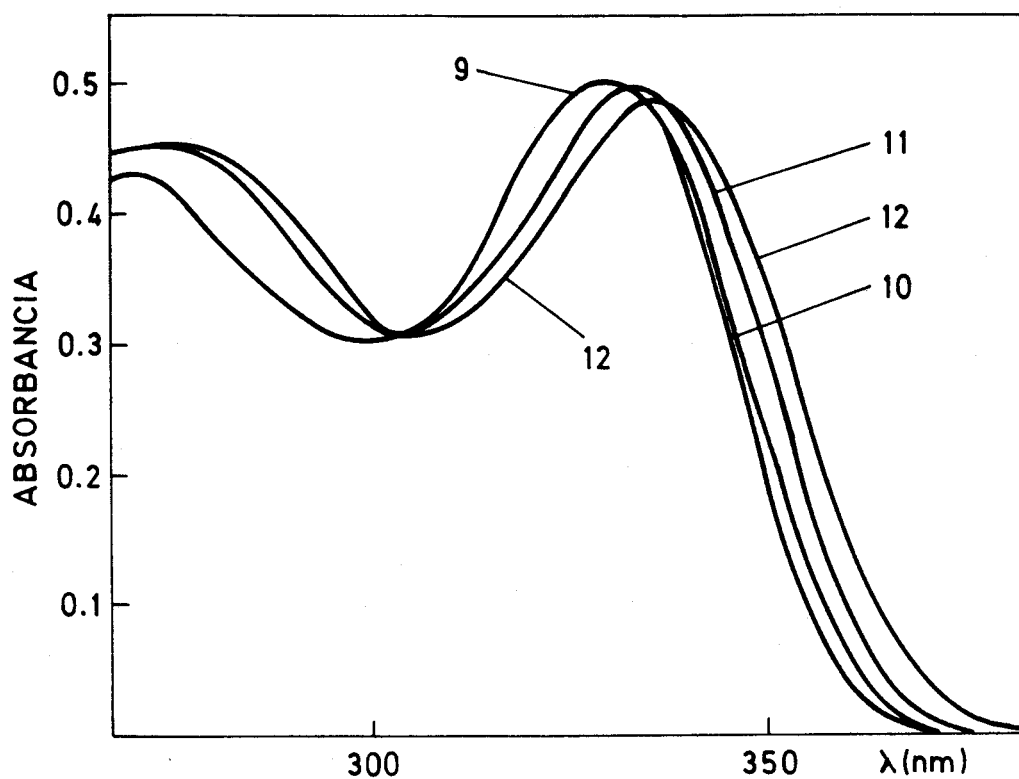


Figura 5.- Espectros UV de DPSC en distintos disolventes (continuación). 9.- metanol; 10.- acetona; 11.- metilisobutil cetona; 12.- benceno.

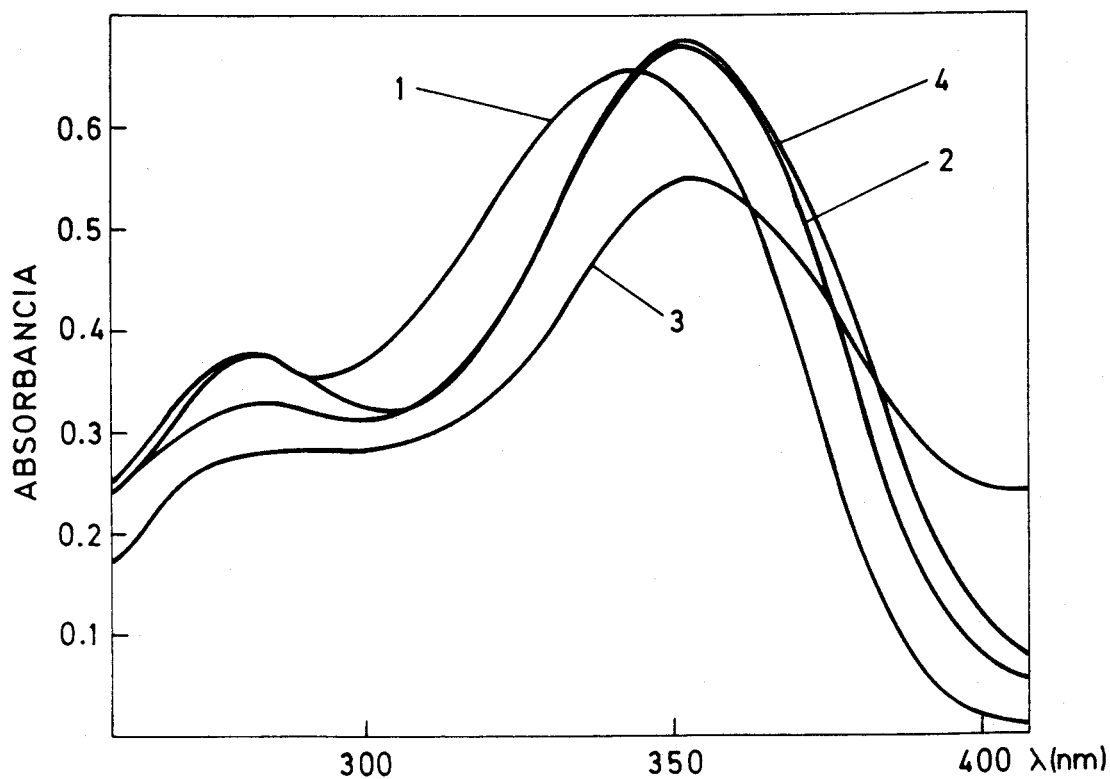


Figura 6.- Espectros UV de DPST en distintos disolventes.
1.- agua; 2.- etanol; 3.- DMF; 4.- DMS.

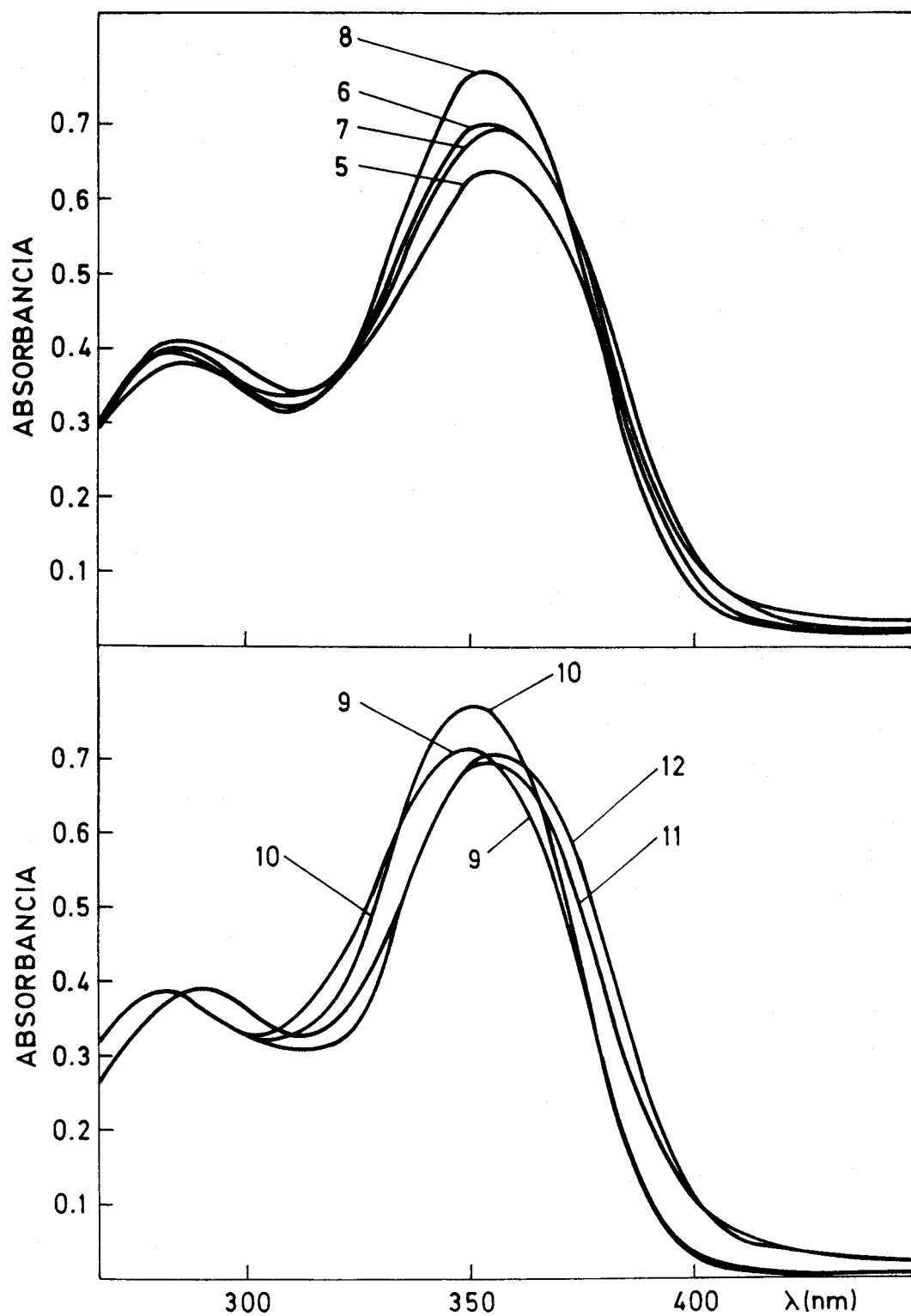


Figura 7 .- Espectros UV de DPST en distintos disolventes (continuación). 5.- dioxano; 6.- cloroformo; 7.- tetracloruro de carbono; 8.- eter etílico; 9.- metanol; 10.- acetona 11.- metilisobutil cetona; 12.- benceno.

Tabla 2. Longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absortividad molar de los reactivos en distintos disolventes.

Disolvente	Constante dieléctrica	DPSC		DPST	
		λ_{\max}	ϵ^*_{\max}	λ_{\max}	ϵ^*_{\max}
Agua	78,5	320	$2,5 \times 10^4$	343	$3,3 \times 10^4$
Dimetilsulfóxido	46,7	332	$2,3 \times 10^4$	353	$3,4 \times 10^4$
Dimetilformamida	37,6	333	$2,4 \times 10^4$	353	$2,8 \times 10^4$
Metanol	32,6	330	$2,5 \times 10^4$	350	$3,6 \times 10^4$
Etanol	24,3	332	$2,5 \times 10^4$	352	$3,4 \times 10^4$
Acetona	20,7	332	$2,5 \times 10^4$	350	$3,9 \times 10^4$
Metilisobutilcetona	13,1	334	$2,5 \times 10^4$	354	$3,5 \times 10^4$
Cloroformo	4,8	335	$2,3 \times 10^4$	354	$3,5 \times 10^4$
Eter etílico	4,3	334	$2,4 \times 10^4$	354	$3,9 \times 10^4$
Benceno	2,4	337	$2,4 \times 10^4$	354	$3,5 \times 10^4$
Dioxano	2,2	334	$2,3 \times 10^4$	354	$3,2 \times 10^4$
Tetracloruro de carbono	2,2	337	$2,4 \times 10^4$	354	$3,5 \times 10^4$

* Absortividades molares expresadas en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

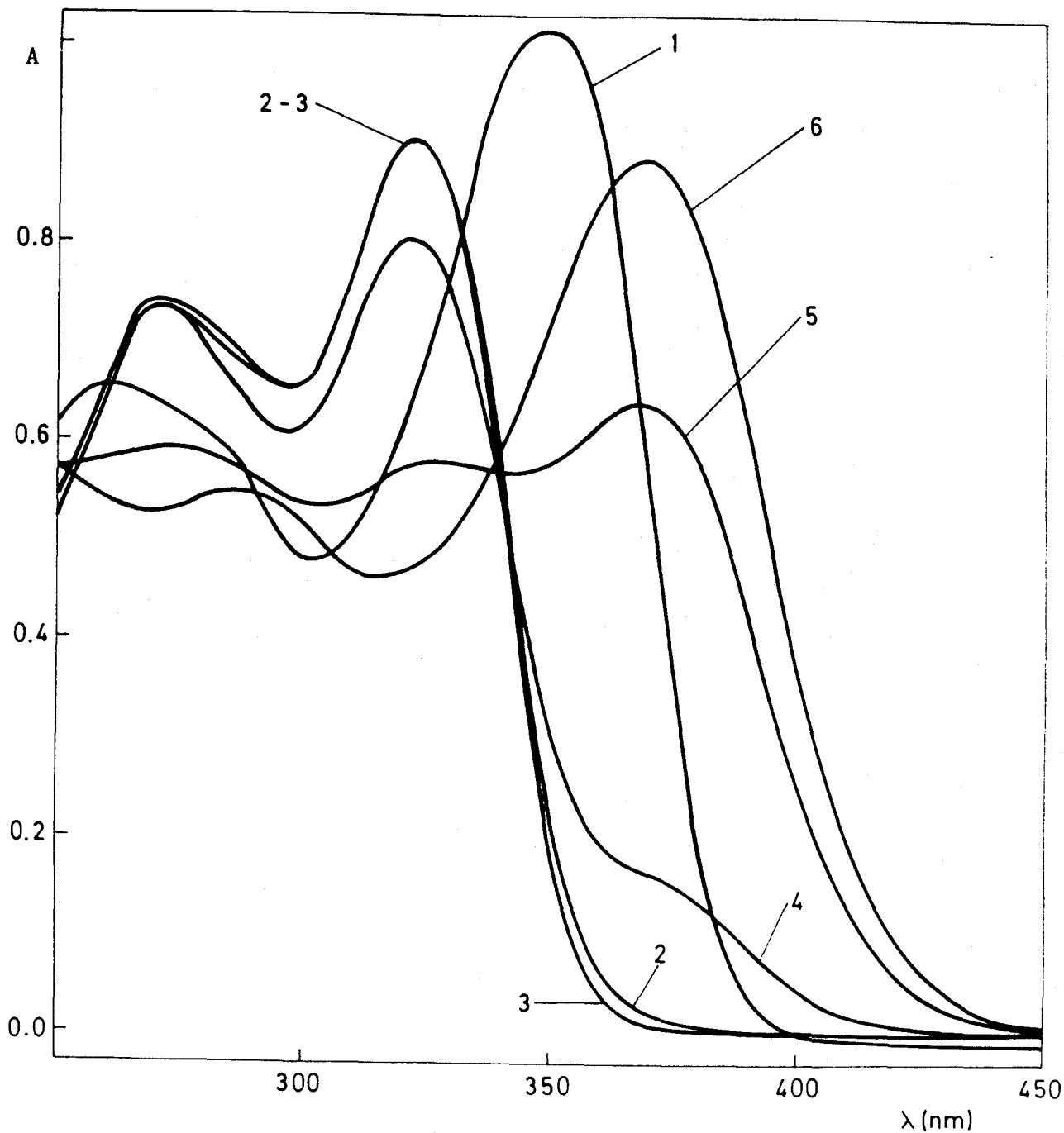


Figura 8.- Espectros del reactivo DPSC a varios pH.

$C_R = 4 \times 10^{-5}$ M; 14 % de dimetilformamida; 1.- pH 1,8; 2.- pH 4,6;
 3.- pH 8,0; 4.- pH 10,2; 5.- pH 11,3; 6.- pH 12,5.

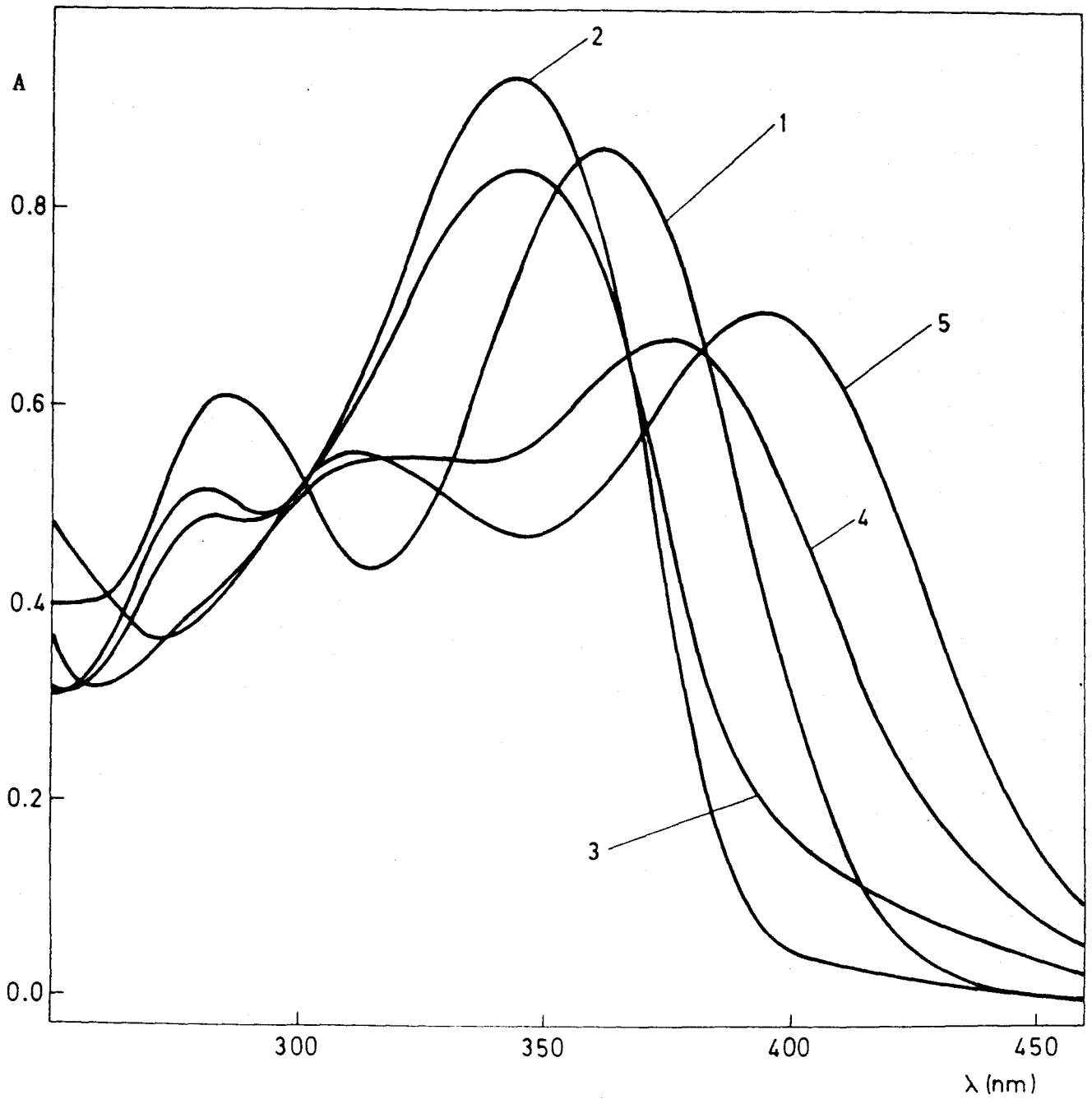


Figura 9.- Espectros del reactivo DPST a varios pH.

$C_R = 3 \times 10^{-5}$ M; 11 % de dimetilformamida; 1.- pH 1,9; 2.- pH 4,3;
 3.- pH 7,7; 4.- pH 10,3; 5.- pH 12,4.

se resumen en la Tabla 3.

Los cambios espectrales (Esquema 2), son debidos a la protonación de un nitrógeno piridínico en medio ligeramente ácido, la desprotonación del grupo enólico o tiólico en medio neutro y, por último, la desprotonación del grupo fenólico en medio alcalino.

El otro nitrógeno piridínico que poseen las estructuras de los reactivos, se protona en medio ácido fuerte, y no es posible detectarlo experimentalmente porque los reactivos se hidrolizan rápidamente en este medio.

Estabilidad a distintos pH

Se ha estudiado la hidrólisis de los reactivos a distintos pH, trazando los espectros U.V.-visible en función del tiempo.

En las Figuras 10 a 12 se representan los espectros obtenidos para el reactivo DPSC, y en las Figuras 14 a 18 los del reactivo DPST.

Los distintos pH se obtuvieron con disoluciones reguladoras (AcH/AcNa, $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) o, en los pH extremos, con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico.

En general, los reactivos son bastante estables a pH neutro, menos estables a pH ácido, y la inestabilidad va aumentando en medio alcalino, todo lo cual es típico de las hidrazonas.

Igualmente se ha comprobado la estabilidad de las disoluciones 10^{-3} M de ambos reactivos en dimetilformamida, y de disoluciones 10^{-3} M en etanol de DPST, observándose que son estables al menos 1 mes.

En las figuras 13, 19 y 20 se muestran los espectros en función del tiempo de disoluciones acuosas obtenidas por dilución de otra 10^{-3} M en DMF de los dos reactivos, y los obtenidos a partir de una disolución 10^{-3} M en etanol para el reactivo DPST.

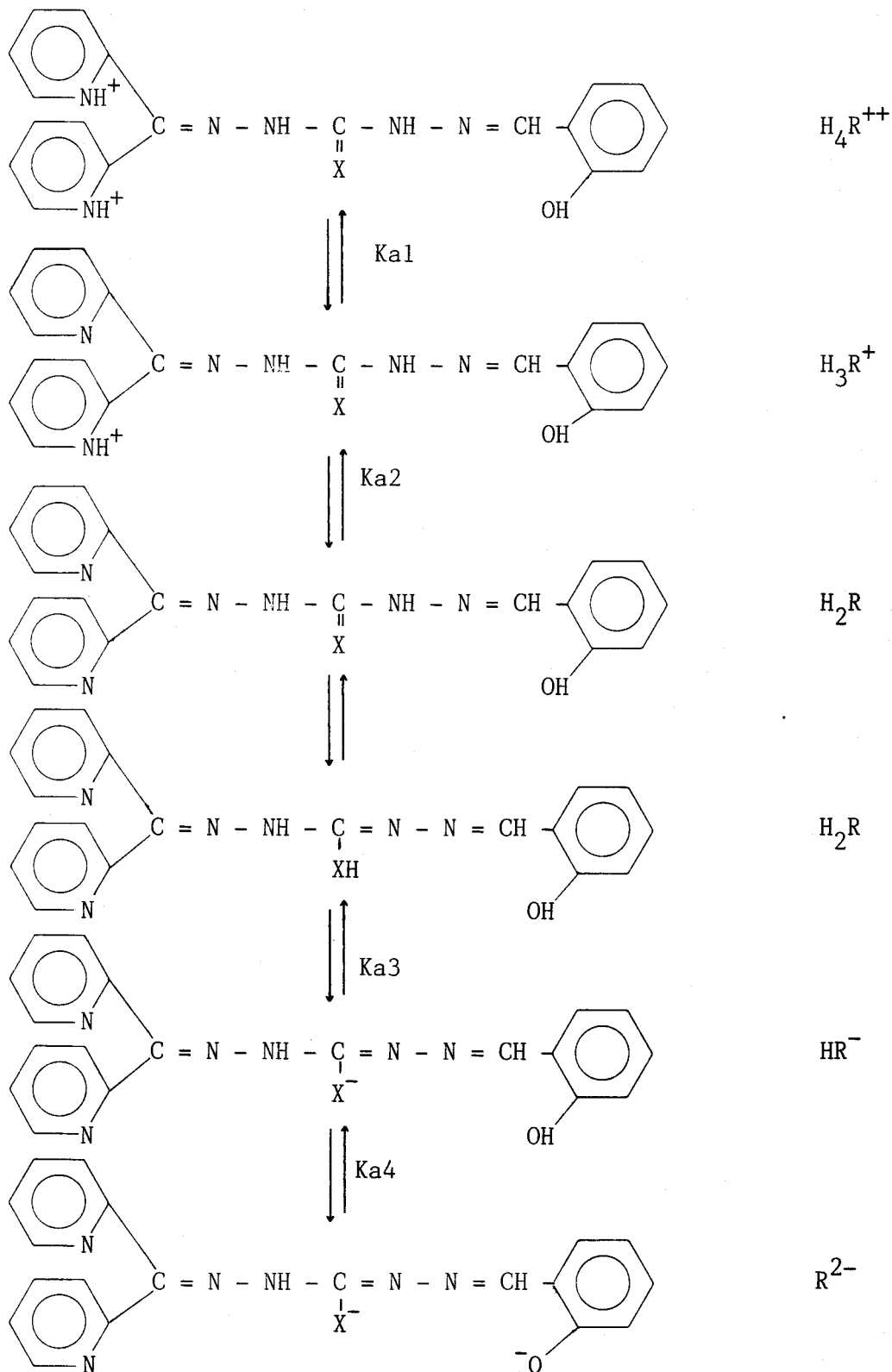
Estabilidad en presencia de agentes oxidantes y reductores

Se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones diluidas 2×10^{-5} M del reactivo a dos pH (acético-acetato y amónico-amoniaco). La cantidad de agente oxidante (peróxido de hidrógeno y persulfato sódico) y reductor (ácido ascórbico y clorhidrato de hidroxilamina) adicionada fué de 0,1 g en todos los casos.

Tabla 3 . Longitudes de onda de máxima absorción y coeficiente de absortividad molar de los reactivos a distintos pH.

Reactivo	pH 1,8		pH 7,7		pH 12,5	
	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-4}$
DPSC	348	2,90	322	2,30	368	2,20
DPST	362	2,90	344	2,80	395	2,30

Esquema 2.



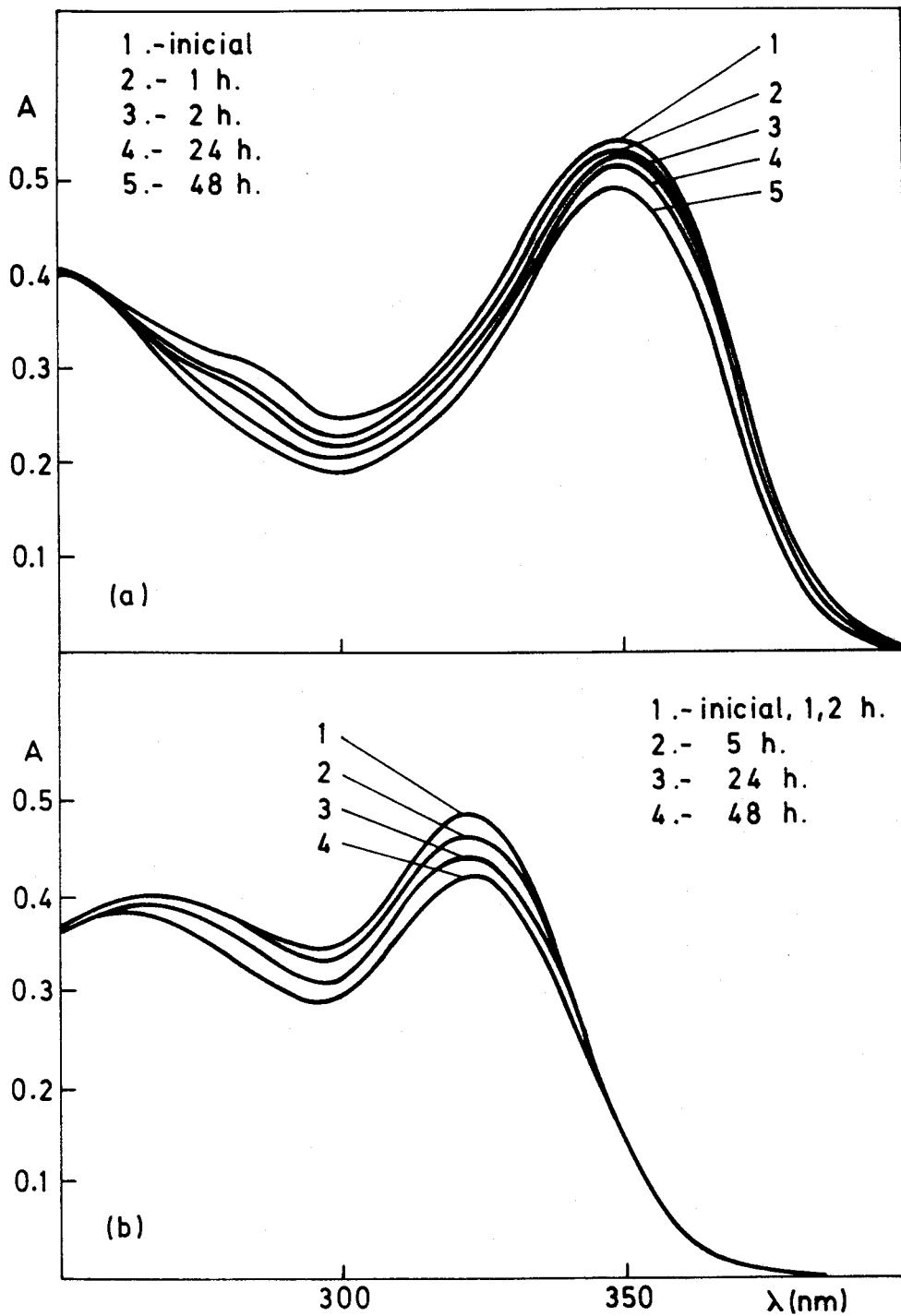


Figura 10.- Estabilidad de DPSC 2×10^{-5} M; 12 % de dimetilformamida.
 a) a pH 1,5; b) a pH 4,6.

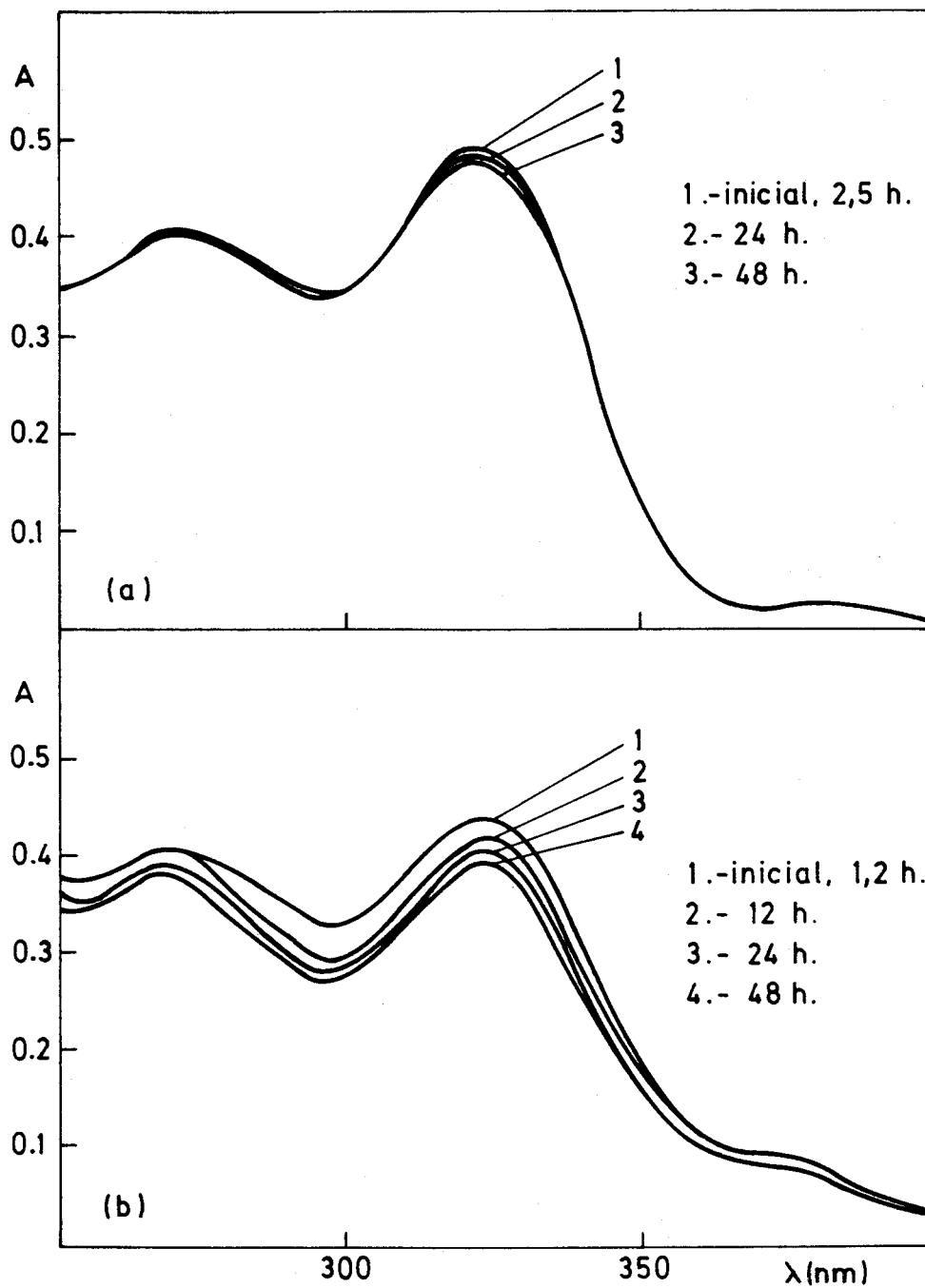


Figura 11.- Estabilidad de DPSC 2×10^{-5} M; 12 % de dimetilformamida.
 a) a pH 7,6; b) a pH 10,5.

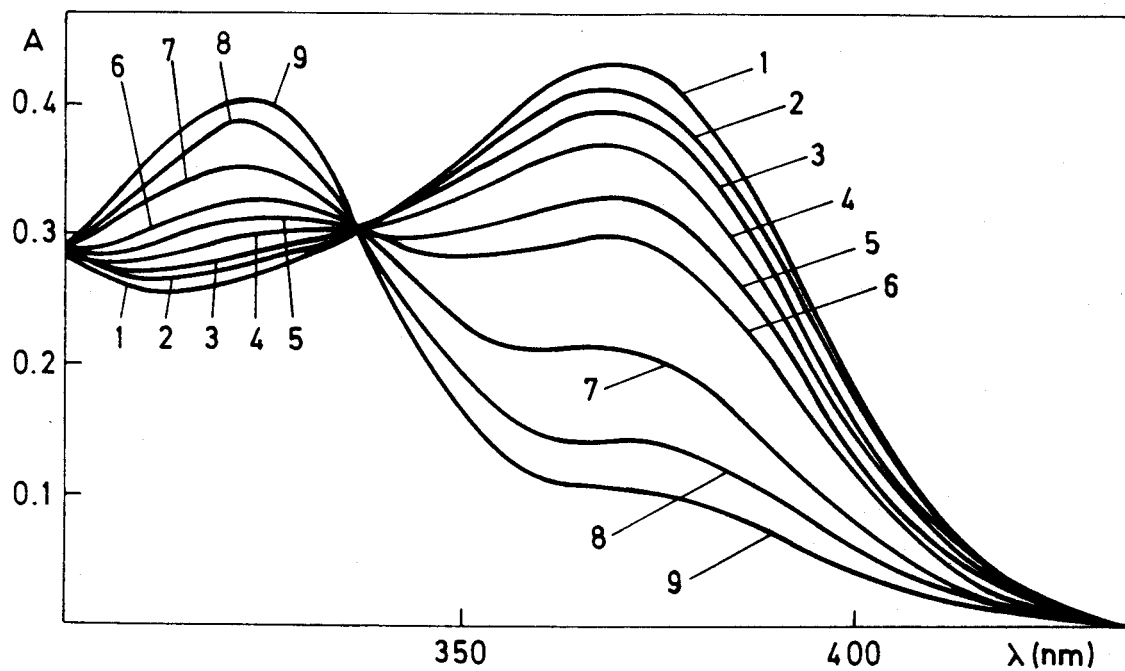


Figura 12.- Estabilidad de DPSC 2×10^{-5} M, a pH 12,3; 12 % de dimetilformamida. 1.- Inicial; 2.- 10 min; 3.- 20 min; 4.- 35 min; 5.- 50 min; 6.- 1 h; 7.- 5 h; 8.- 24 h; 9.- 48 h.

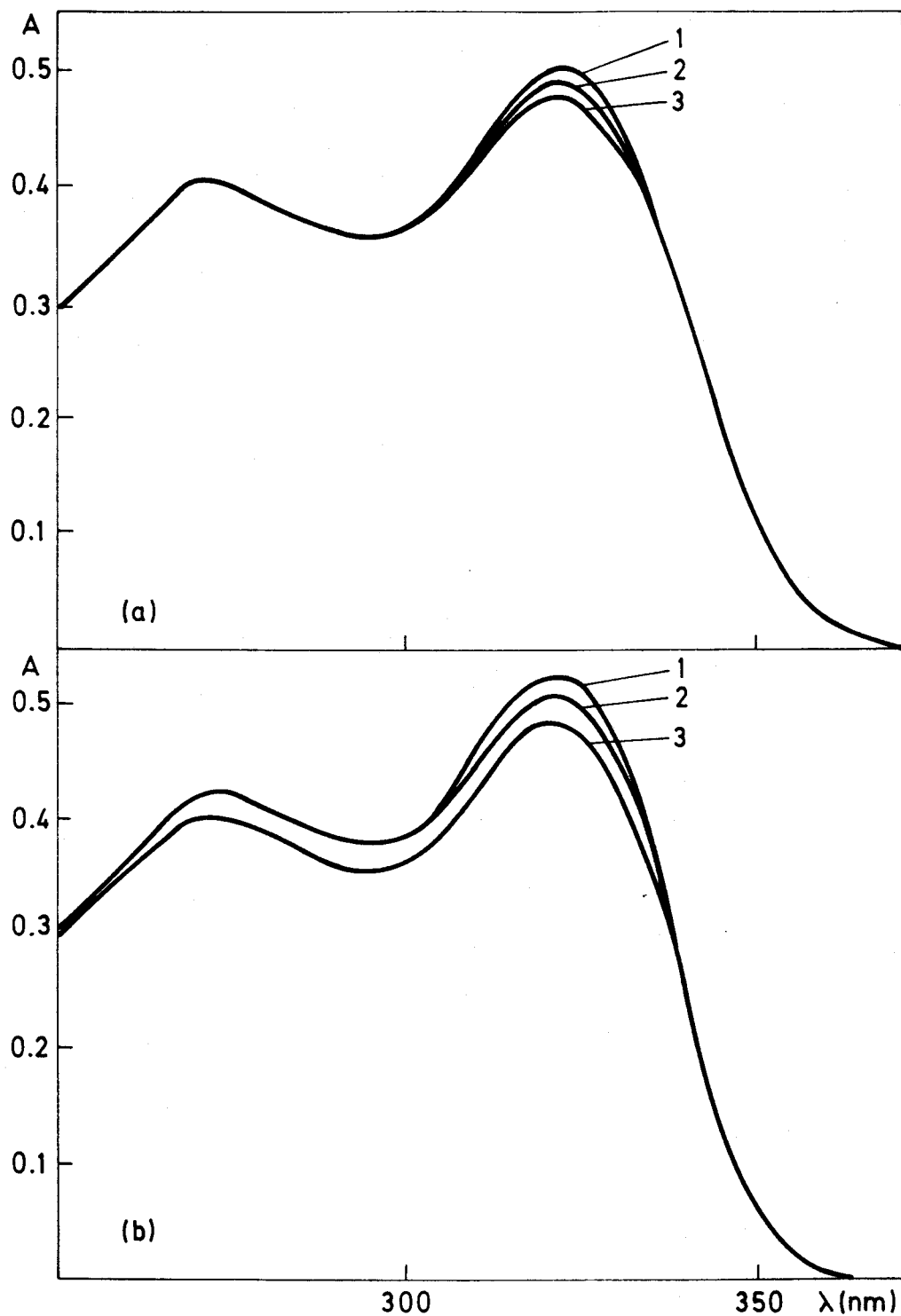


Figura 13.- Estabilidad de DPST.

(a) 2×10^{-5} M, con un 12 % de dimetilformamida.

1.- Inicial; 2.- 48 h; 3.- 1 semana.

(b) 10^{-3} M, en dimetilformamida.

1.- Inicial; 2.- 1 semana; 3.- 1 mes.

Espectros registrados cada 24 o 48 horas.

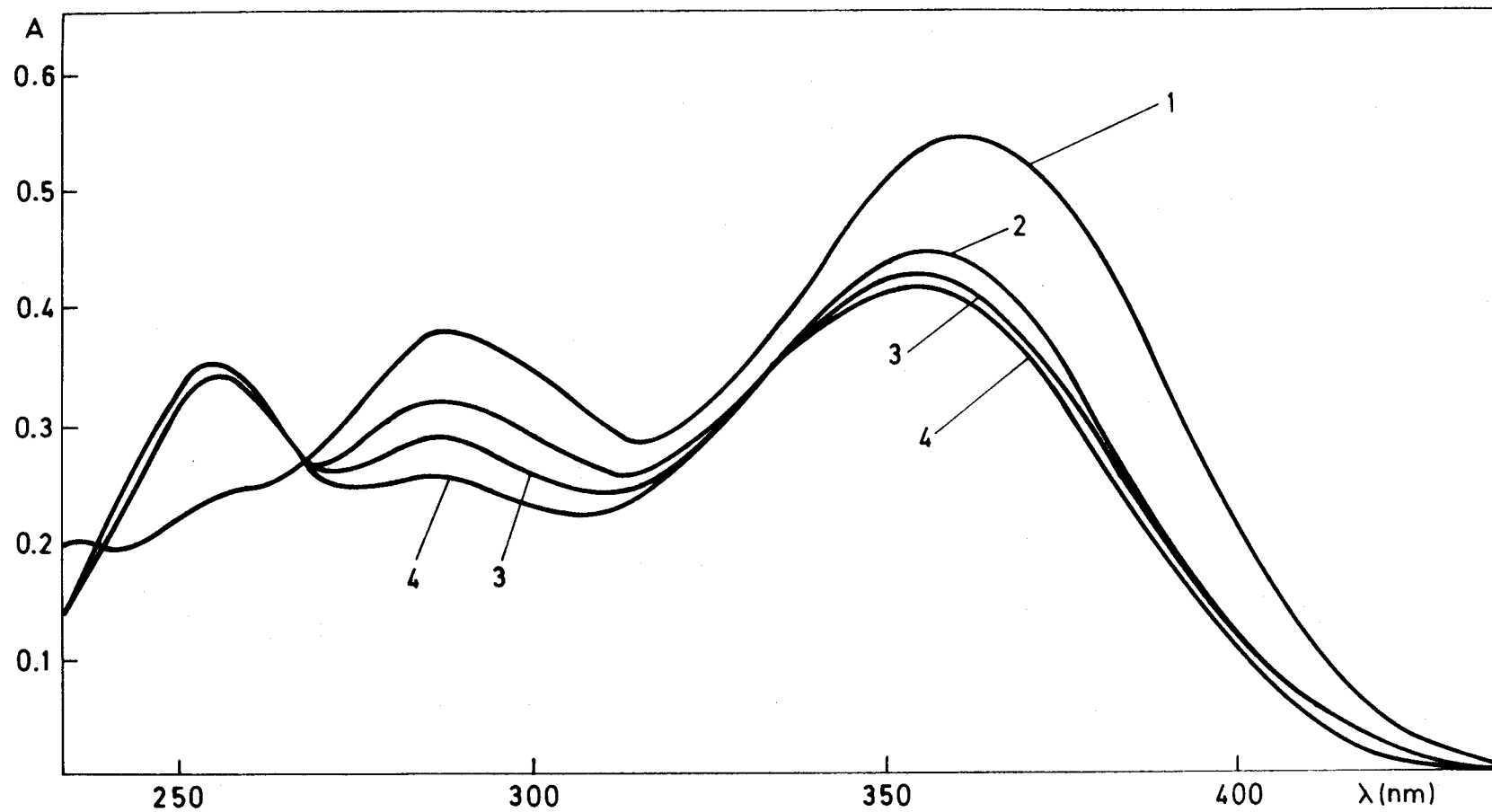


Figura 14.- Estabilidad de DPST 2×10^{-5} M a pH 1,5; 24 % de etanol. 1.- Inicial; 2.- 1 h; 3.- 24 h; 4.- 48 h.

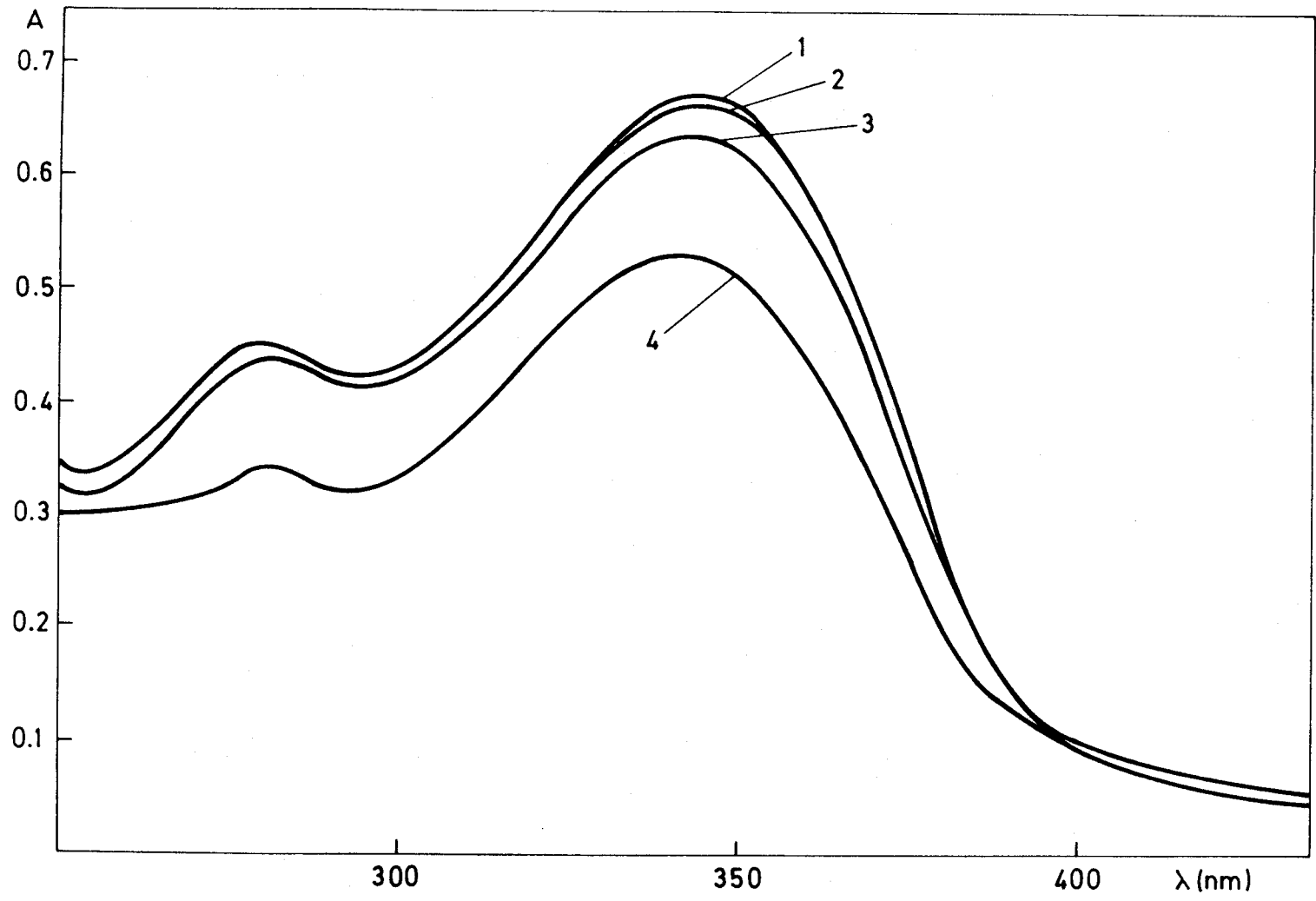


Figura 15.- Estabilidad de DPST 2×10^{-5} M a pH 4,6; 24 % de etanol.
1.- Inicial; 2.- 7 h; 3.- 24 h; 4.- 48 h.

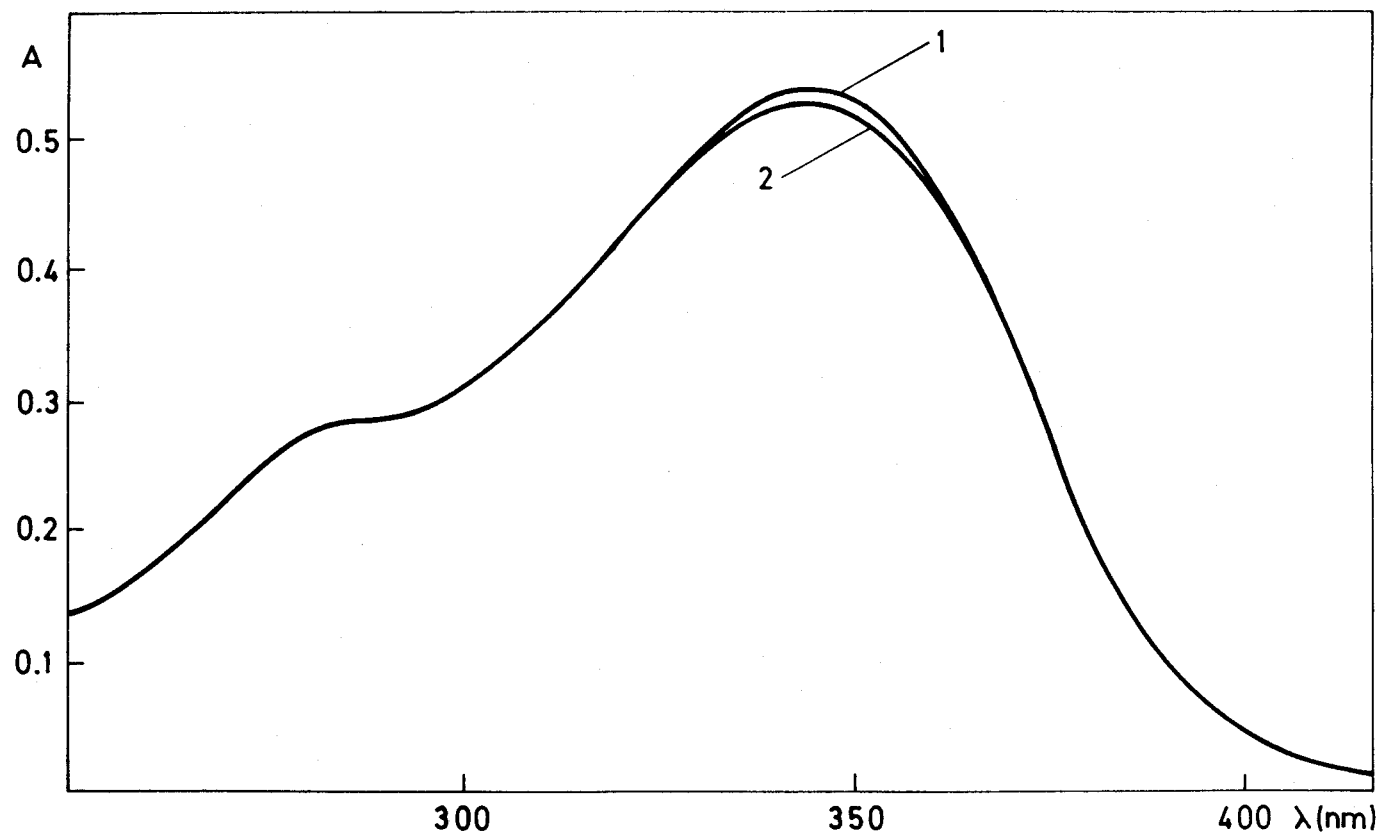


Figura 16.- Estabilidad de DPST 2×10^{-5} M a pH 7,8; 24 % de etanol.

1.- Inicial y a las 24 h; 2.- 48 h.

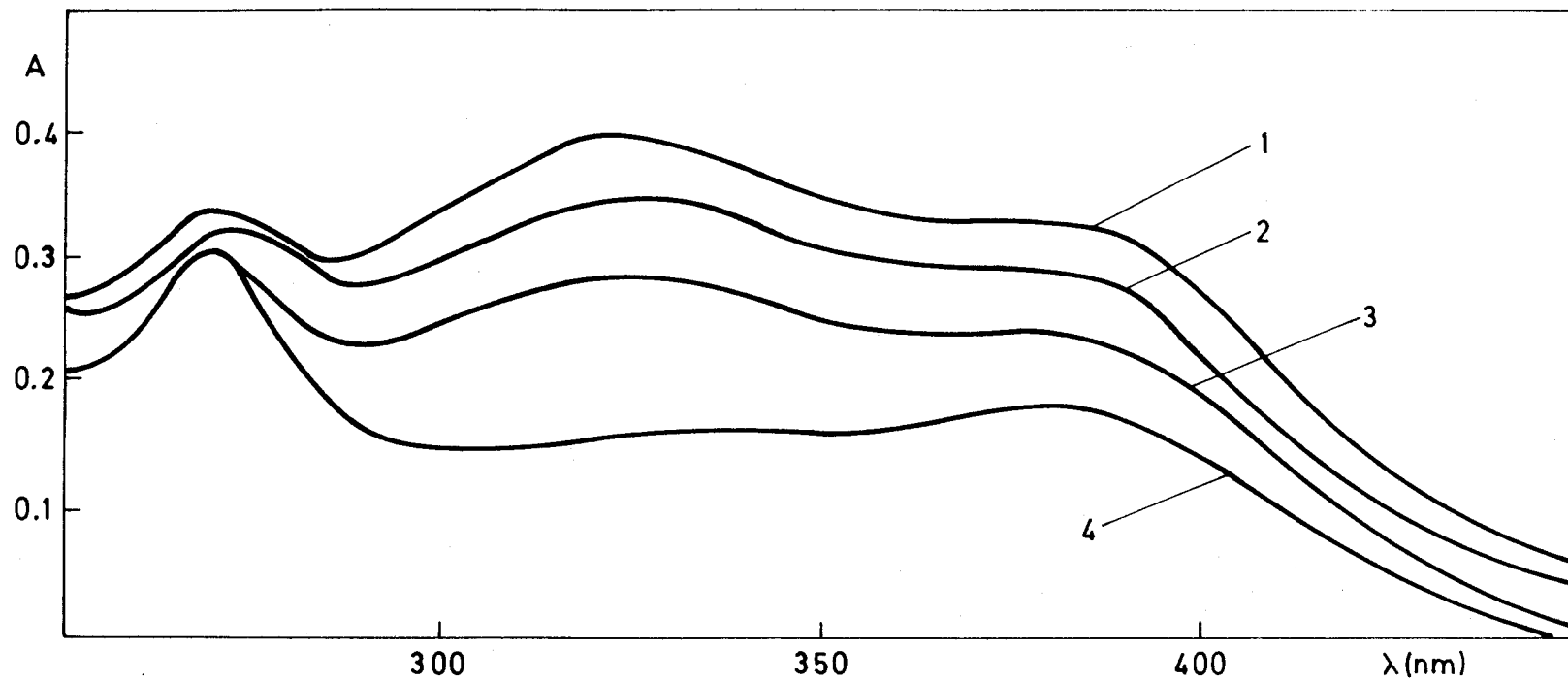


Figura 17.- Estabilidad de DPST 2×10^{-5} M a pH 10,0; 24 % de etanol.

1.- Inicial; 2.- 1 h; 3.- 6 h; 4.- 48 h.

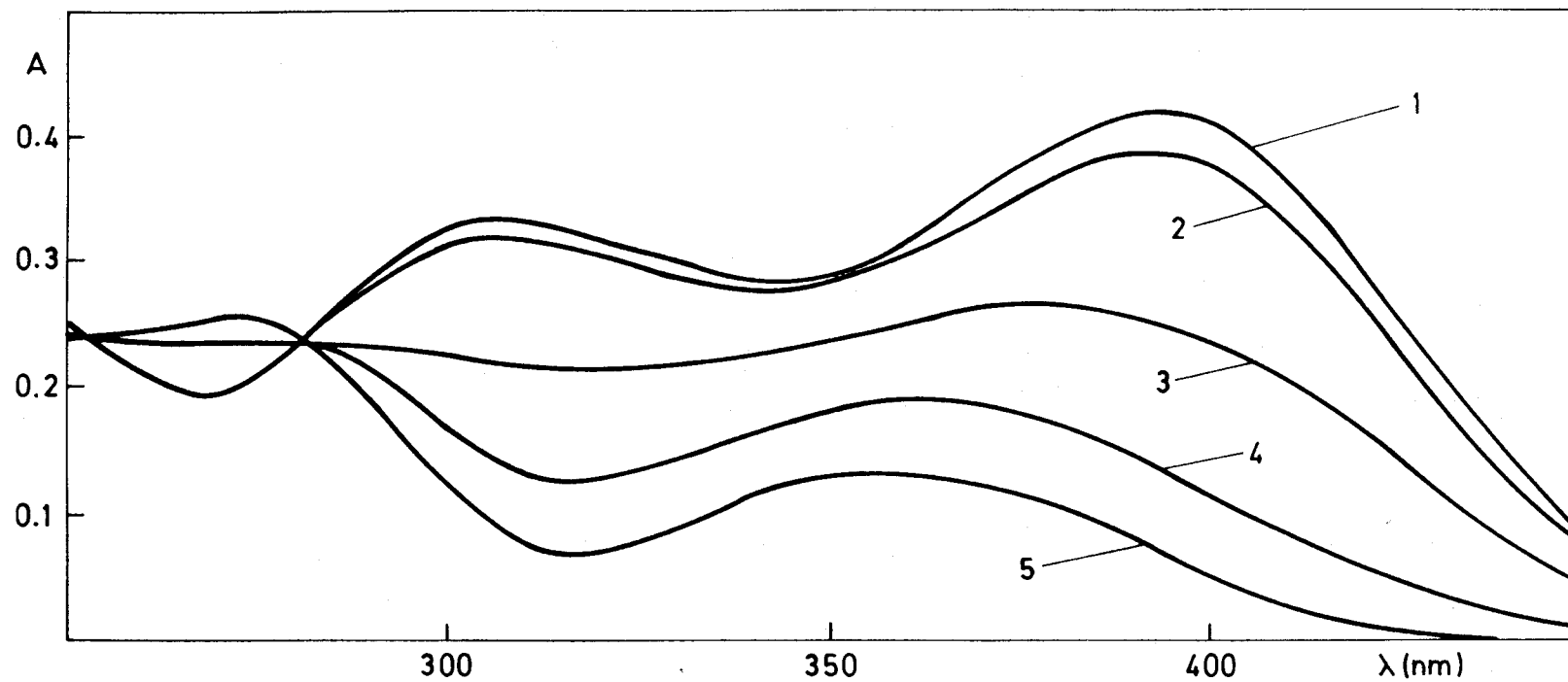


Figura 18.- Estabilidad de DPST 2×10^{-5} M a pH 12,7; 24 % de etanol.

1.- Inicial; 2.- 30 min; 3.- 4 h; 4.- 7 h; 5.- 48 h.

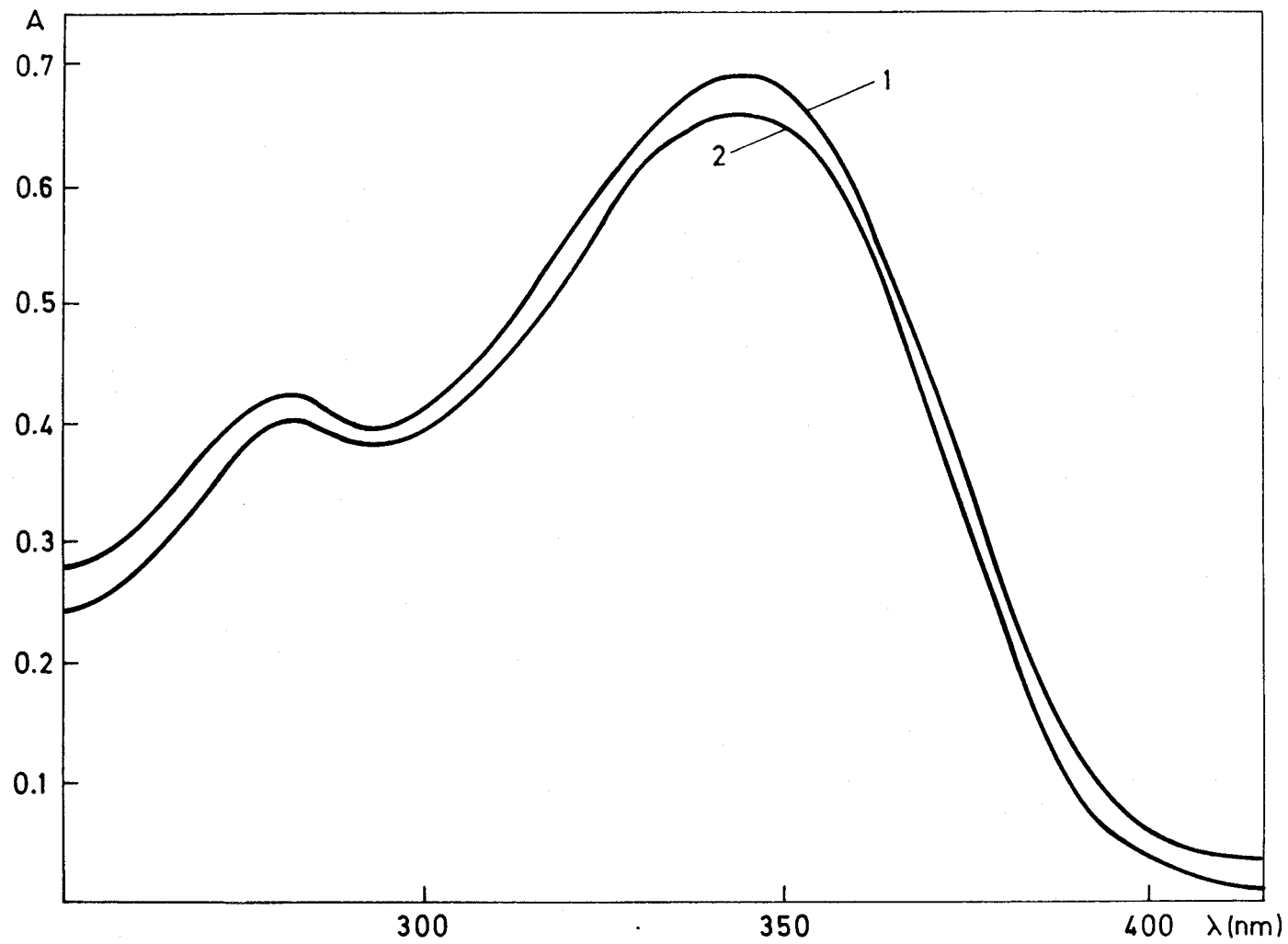


Figura 19.- Estabilidad de DPST 10^{-3} M en etanol.

1.- Inicial y 1 semana; 2.- 1 mes.

Espectros registrados cada 24 o 48 horas.

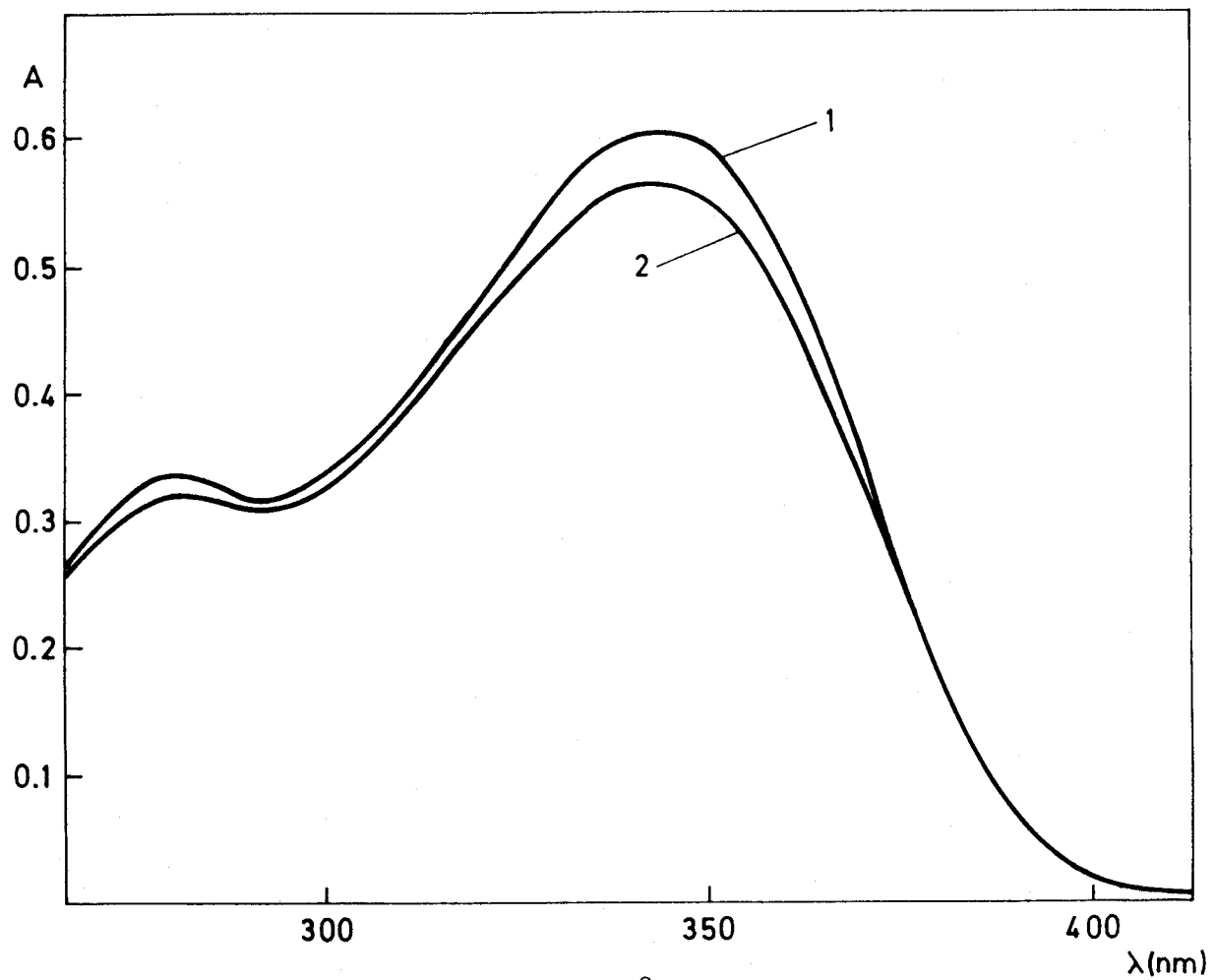


Figura 20.- Estabilidad de DPST 10^{-3} M en dimetilformamida.

1.- Inicial y 1 semana; 2.- 1 mes.

Espectros registrados cada 24 o 48 horas.

Se ha comprobado que la presencia de los agentes oxidantes y reductores ensayados, afectan apreciablemente los espectros de absorción de los reactivos, siendo este efecto mayor a pH básico.

De los agentes oxidantes, el persulfato sódico a ambos pH hace desaparecer rápidamente la banda de absorción del reactivo DPST. El agua oxigenada a pH básico es el que ejerce un mayor efecto sobre el reactivo DPSC.

Entre los reductores, el ácido ascórbico afecta considerablemente a los dos reactivos a pH alcalino. El clorhidrato de hidroxilamina produce variaciones en la absorbancia de los reactivos, a ambos pH, debido a que se producen reacciones de intercambio de grupos C=N, que son bien conocidas (100-103).

La variación del espectro de los reactivos en presencia de algunos de estos agentes redox a pH 4,6 se recoge en las Figuras 21 y 22.

Cálculo de las constantes de disociación

El conocimiento de las constantes de acidez de los reactivos orgánicos es de gran valor en la planificación del trabajo analítico, ya que las propiedades complejantes de un reactivo, dependen del número y de la posición de centros dadores en su molécula, y de las propiedades ácido-base.

Por ello, en la presente Memoria se calculan las constantes de disociación de los reactivos DPST y DPSC, con vistas a establecer sus correspondientes valores de pK_a , y también a poner de manifiesto los valores de las absorbancias límite de las distintas especies que los componen.

La evaluación de las constantes de acidez se ha llevado a cabo mediante técnicas espectrofotométricas. En las Figuras 23 a 26 se recogen las gráficas absorbancia-pH de los 2 reactivos, a las longitudes de onda elegidas, y en la Tablas 4 y 5 se detalla la influencia del pH sobre la absorbancia del DPSC y DPST.

Dada la estructura de los reactivos y la variación de los espectros U.V. con el pH, se deduce que estos compuestos poseen en el rango de pH estudiado tres constantes de acidez: protonación de un nitrógeno piridínico en medio ligeramente ácido, la desprotonación del grupo enólico o tiólico en medio neutro, y, por último, la desprotonación

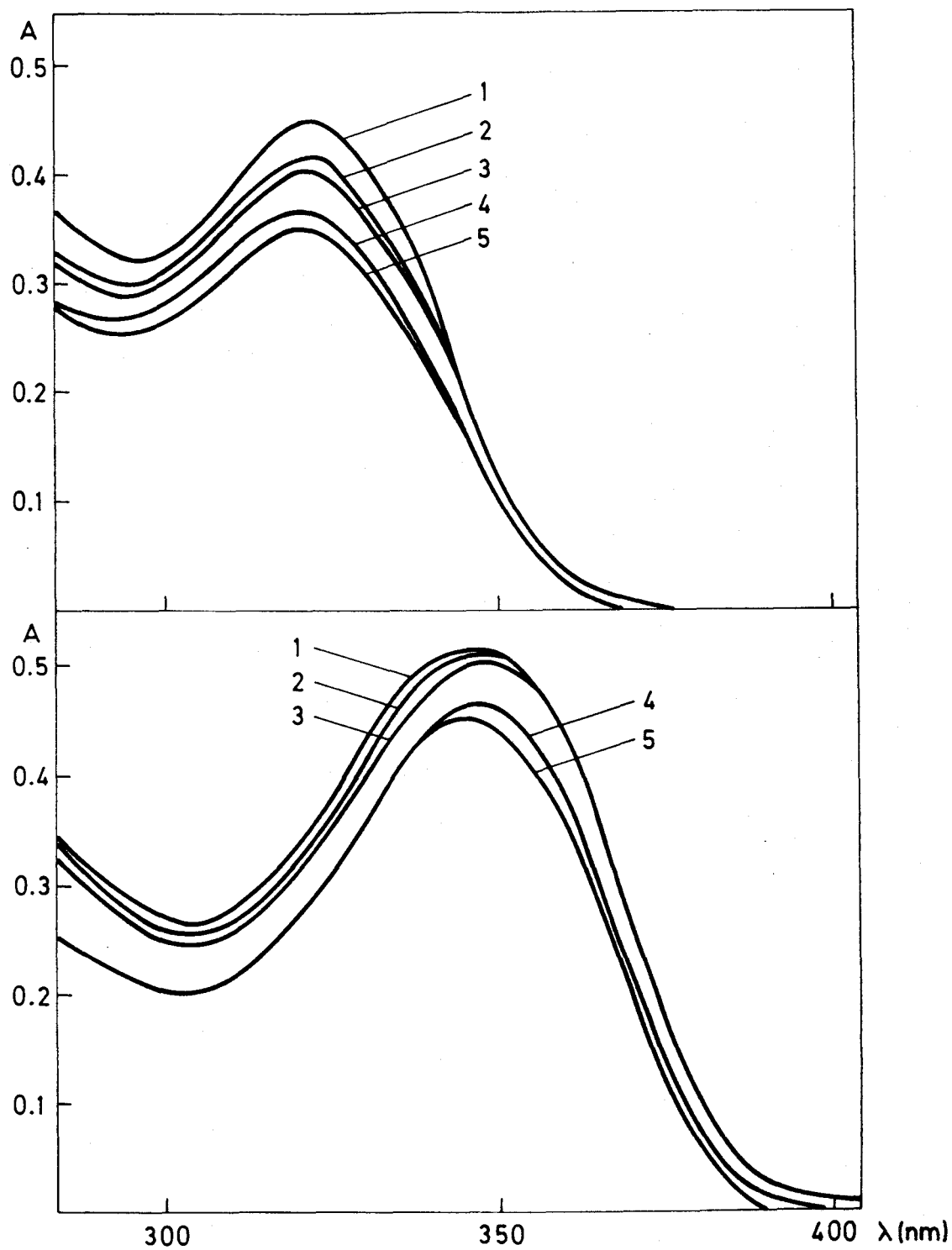


Figura 21.- Influencia de la hidroxilamina y del persulfato sódico sobre el espectro de DPSC. $C_R = 2 \times 10^{-5}$ M; 12 % de dimetilformamida; pH 4,6. 1.- Inicial; 2.- 15 min; 3.- 30 min; 4.- 24 h; 5.- 48 h.

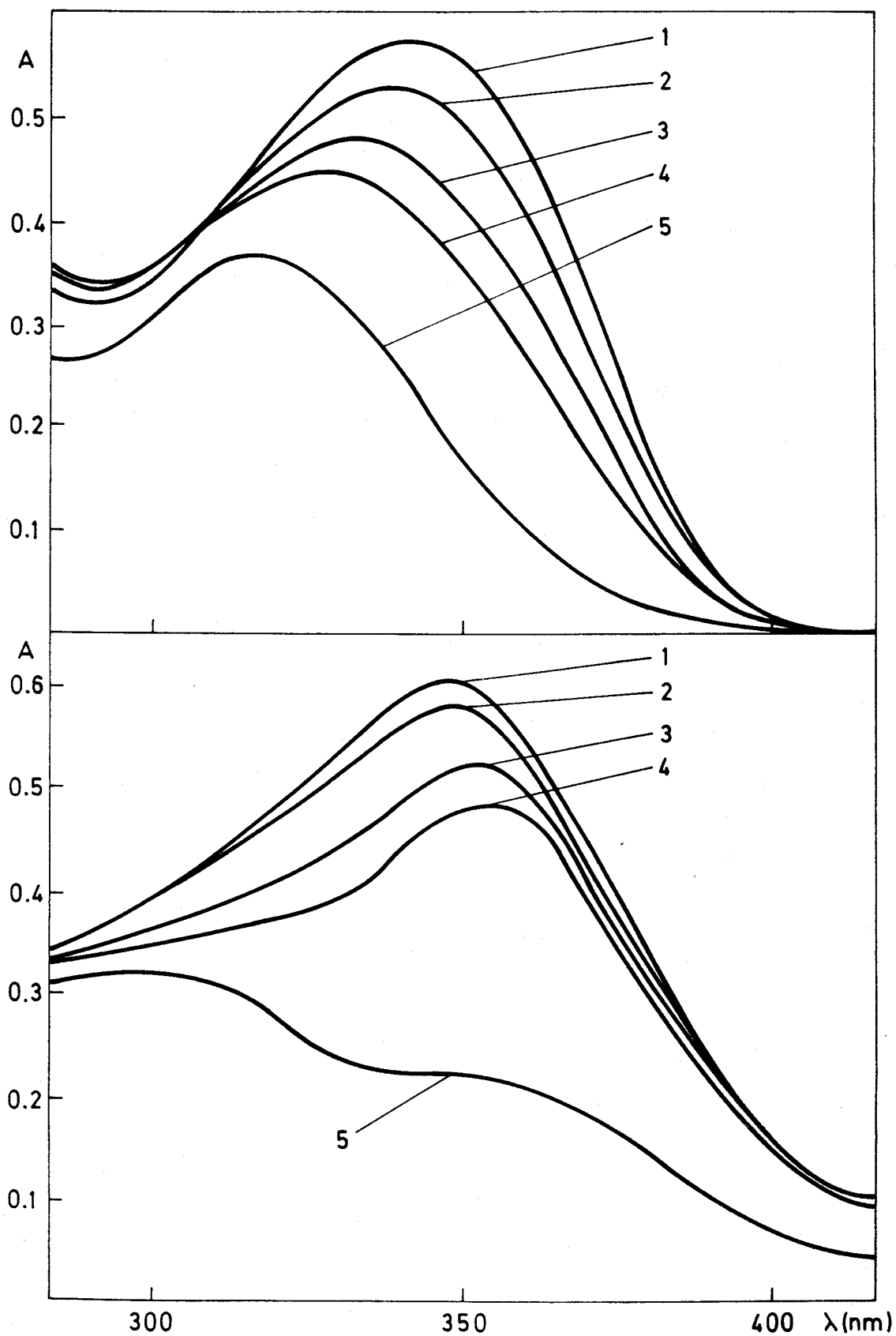


Figura 22.- Influencia de la hidroxilamina y del agua oxigenada sobre el espectro de DPST. $C_R = 2 \times 10^{-5}$ M; 24 % de etanol; pH 4,6.
 1.- Inicial; 2.- 10 min; 3.- 30 min; 4.- 1 h; 5.- 24 h.

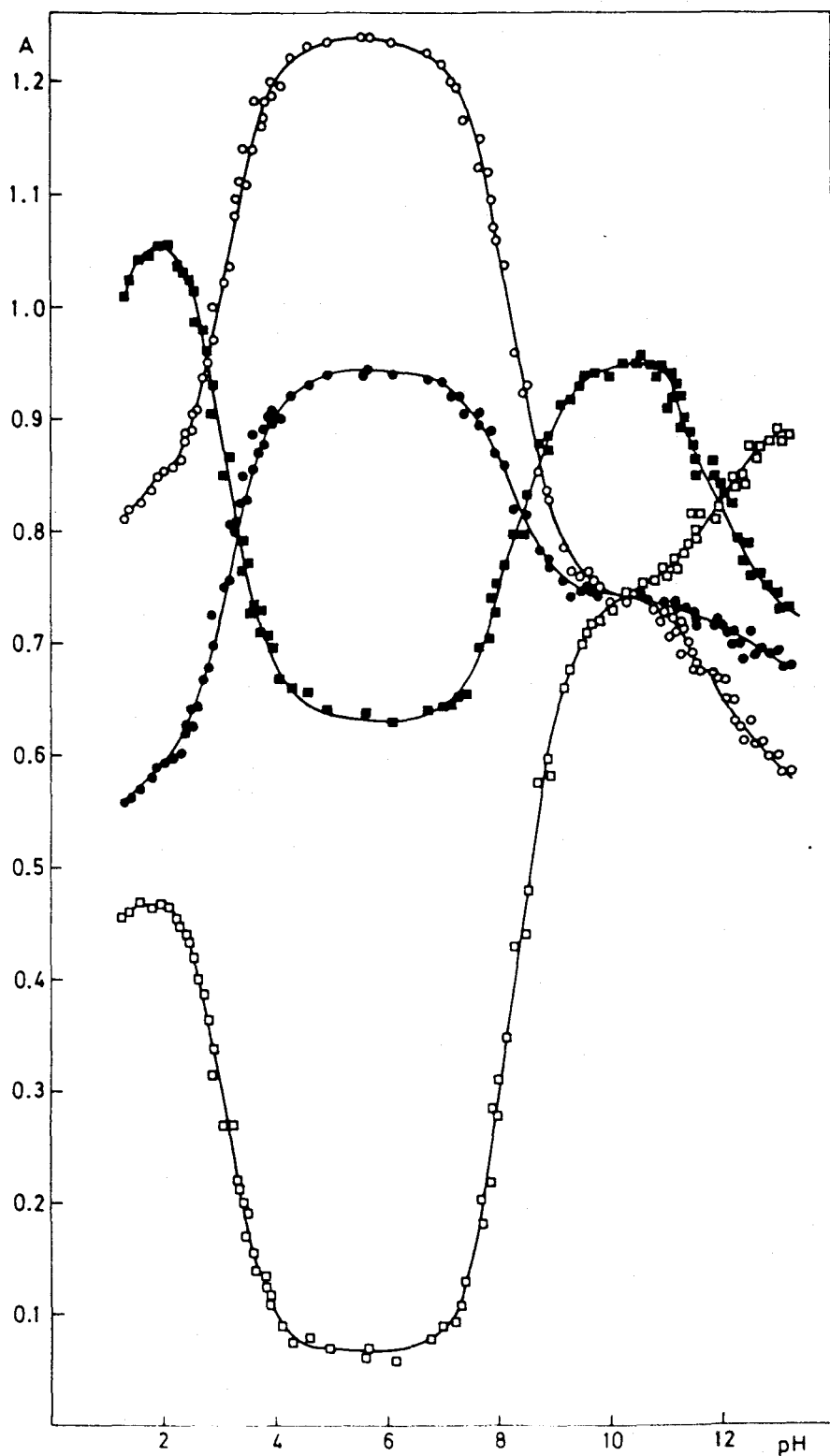


Figura 23.- Curva absorbancia-pH de DPST a:

● 320 nm; ○ 340 nm; ■ 375 nm; □ 400 nm.

$C_{DPST} = 4 \times 10^{-5}$ M.

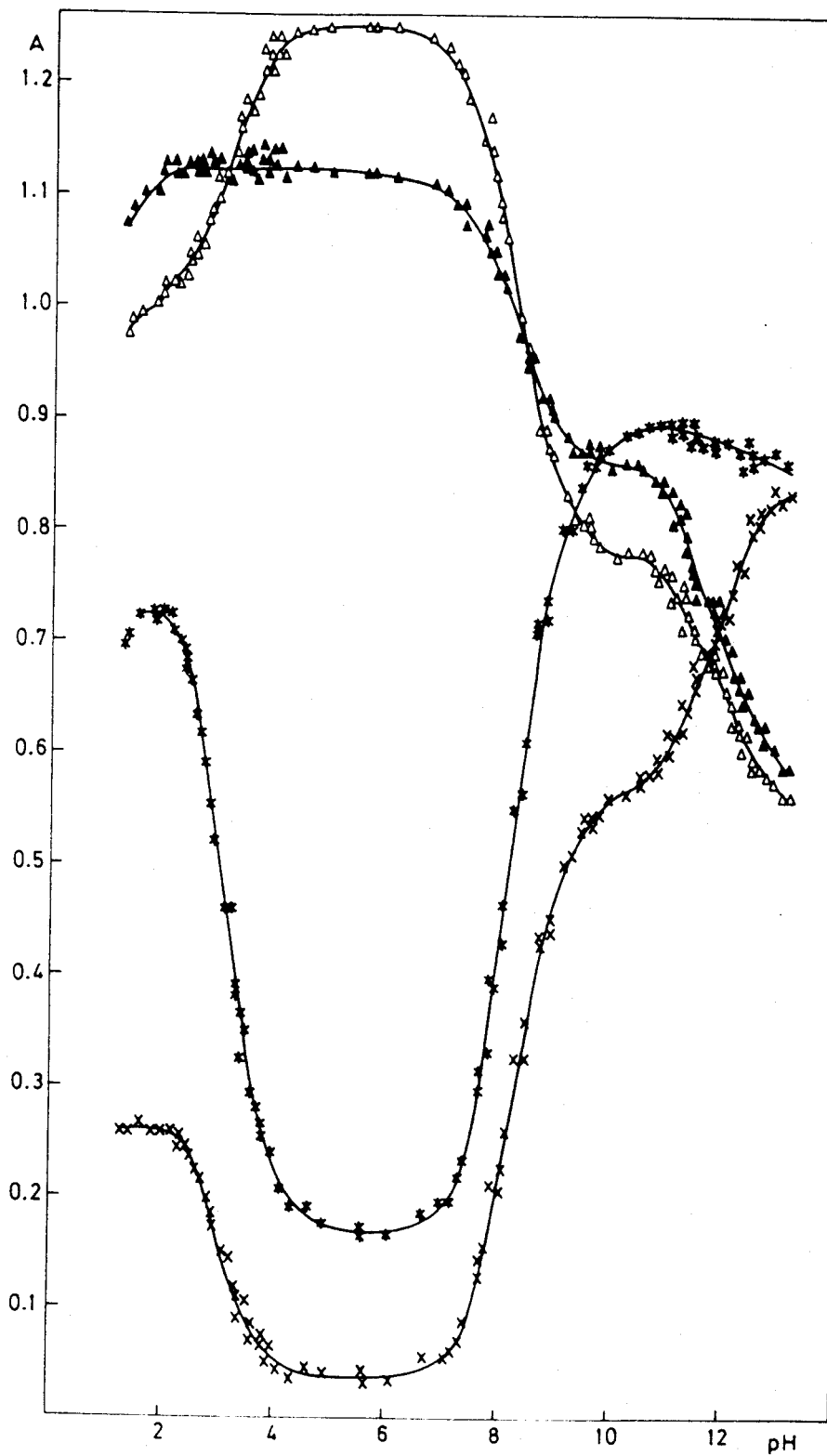


Figura 24.- Curva absorbancia-pH de DPST a:

△ 350 nm; ▲ 360 nm; * 390 nm; × 410 nm.

$C_{DPST} = 4 \times 10^{-5}$ M.

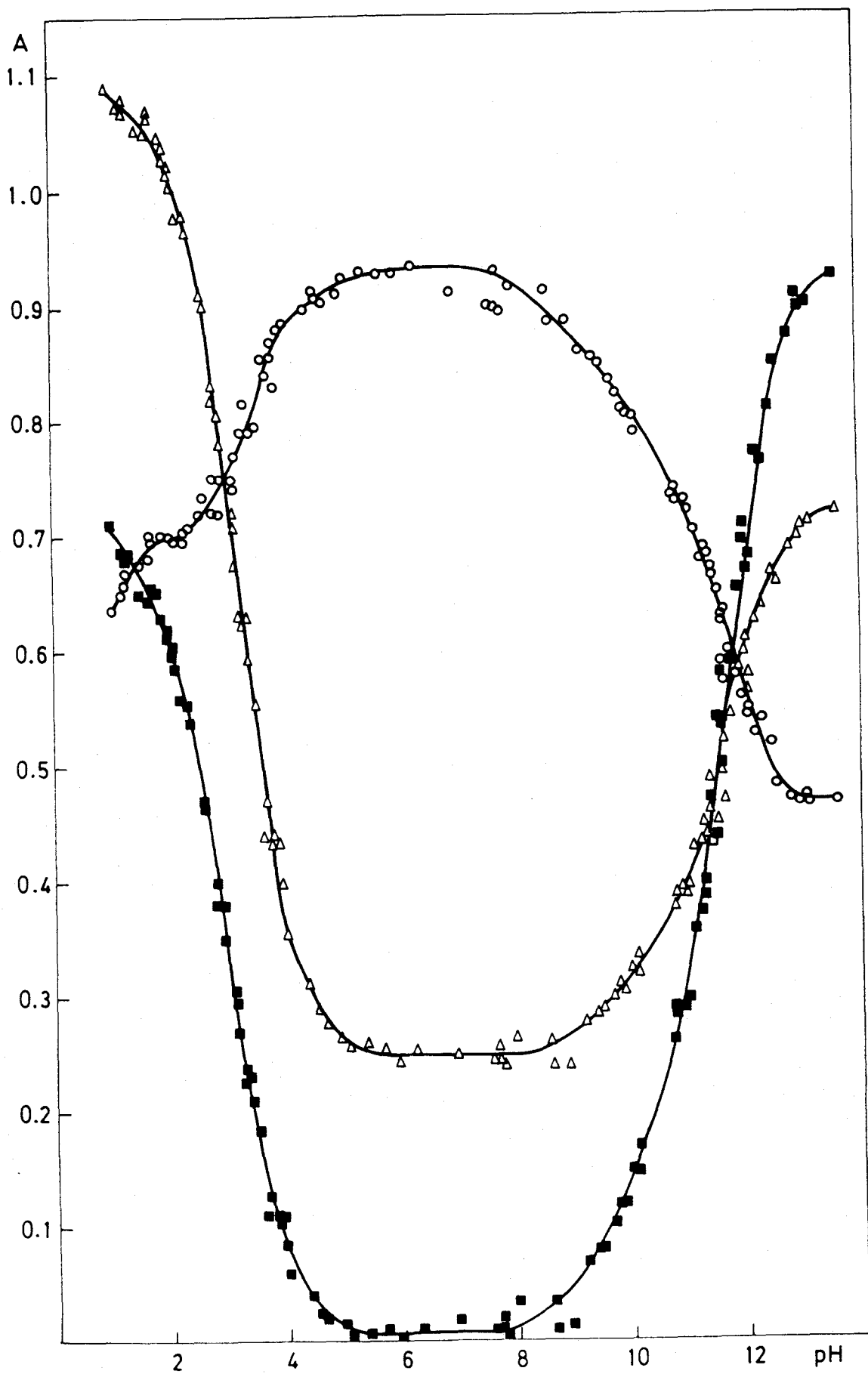


Figura 25.- Curva absorbancia-pH de DPSC a:
 o 325 nm; Δ 350 nm; \blacksquare 370 nm.
 $C_{\text{DPSC}} = 4 \times 10^{-5}$ M.

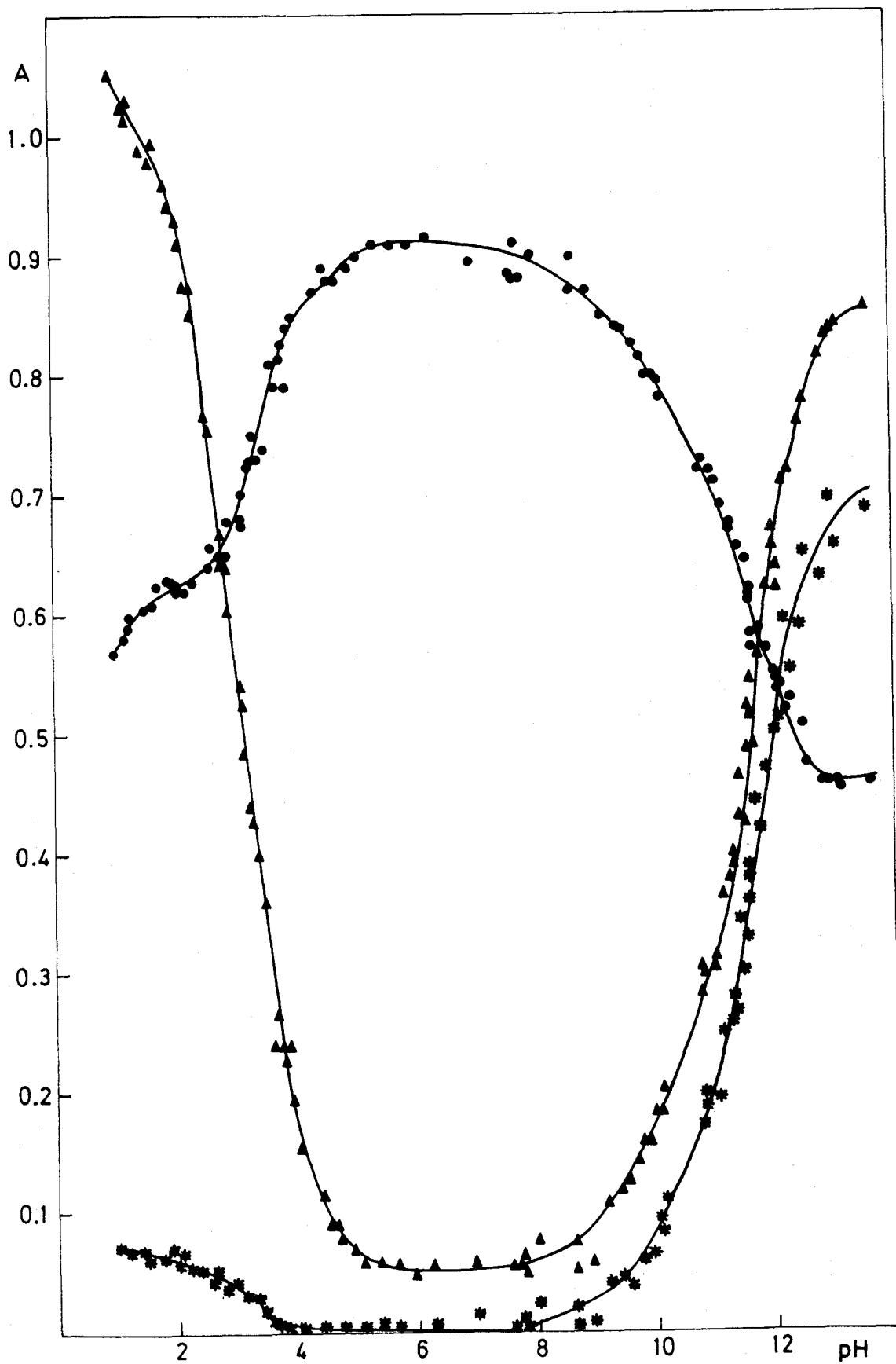


Figura 26.- Curva absorbancia-pH de DPSC a:

● 320 nm; ▲ 360 nm; * 390 nm.

$C_{DPSC} = 4 \times 10^{-5}$ M.

Tabla 4 . Influencia del pH sobre la absorbancia del DPST ($C_{\text{DPST}}=4 \times 10^{-5}$ M; 14% DMF)

pH/ λ (nm)	320	340	350	360	375	390	400	410
1,32	0,557	0,811	0,976	1,075	1,010	0,699	0,455	0,259
1,42	0,562	0,820	0,988	1,090	1,026	0,710	0,460	0,259
1,57	0,571	0,825	0,995	1,102	1,043	0,725	0,469	0,263
1,84	0,580	0,837	1,007	1,110	1,044	0,721	0,464	0,259
1,96	0,590	0,848	1,018	1,123	1,056	0,728	0,468	0,261
1,98	0,593	0,853	1,023	1,126	1,056	0,727	0,467	0,262
2,11	0,596	0,854	1,024	1,126	1,055	0,724	0,465	0,258
2,26	0,600	0,857	1,022	1,118	1,040	0,709	0,455	0,254
2,27	0,603	0,863	1,027	1,121	1,035	0,701	0,448	0,247
2,39	0,619	0,880	1,041	1,129	1,032	0,692	0,440	0,245
2,45	0,625	0,887	1,045	1,130	1,027	0,684	0,435	0,241
2,49	0,626	0,888	1,045	1,127	1,021	0,678	0,432	0,242
2,54	0,640	0,904	1,058	1,133	1,014	0,665	0,421	0,233
2,60	0,643	0,907	1,053	1,119	0,984	0,635	0,401	0,225
2,74	0,667	0,936	1,076	1,133	0,979	0,618	0,387	0,213
2,79	0,677	0,950	1,084	1,131	0,959	0,590	0,364	0,199
2,87	0,726	1,001	1,115	1,132	0,906	0,519	0,314	0,172
2,91	0,697	0,971	1,095	1,128	0,931	0,553	0,338	0,183
3,08	0,748	1,023	1,121	1,114	0,852	0,457	0,271	0,148
3,19	0,754	1,035	1,135	1,130	0,866	0,464	0,272	0,145

Tabla 4 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	340	350	360	375	390	400	410
3,29	0,799	1,082	1,162	1,126	0,808	0,390	0,220	0,117
3,31	0,812	1,096	1,173	1,132	0,804	0,382	0,213	0,111
3,41	0,825	1,113	1,184	1,135	0,793	0,365	0,202	0,112
3,45	0,848	1,140	1,201	1,137	0,766	0,326	0,171	0,089
3,52	0,827	1,110	1,175	1,120	0,771	0,348	0,193	0,106
3,63	0,856	1,142	1,192	1,115	0,727	0,292	0,155	0,085
3,66	0,885	1,183	1,230	1,144	0,733	0,278	0,139	0,072
3,74	0,871	1,161	1,209	1,127	0,727	0,281	0,141	0,070
3,80	0,876	1,167	1,210	1,121	0,710	0,264	0,134	0,074
3,82	0,889	1,183	1,224	1,130	0,709	0,255	0,124	0,065
3,90	0,902	1,200	1,238	1,137	0,704	0,241	0,108	0,050
3,94	0,905	1,200	1,237	1,136	0,699	0,240	0,117	0,063
3,95	0,894	1,187	1,225	1,126	0,696	0,240	0,112	0,057
4,08	0,902	1,196	1,224	1,114	0,667	0,208	0,088	0,043
4,31	0,921	1,219	1,243	1,125	0,661	0,192	0,075	0,033
4,60	0,932	1,229	1,248	1,125	0,654	0,187	0,078	0,043
4,95	0,938	1,234	1,250	1,121	0,642	0,174	0,070	0,041
5,63	0,941	1,239	1,252	1,121	0,637	0,166	0,063	0,035
5,65	0,943	1,239	1,252	1,120	0,637	0,169	0,069	0,042
6,13	0,940	1,236	1,249	1,115	0,632	0,164	0,061	0,035
6,75	0,936	1,226	1,240	1,112	0,641	0,182	0,082	0,054

Tabla 4 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	340	350	360	375	390	400	410
7,01	0,933	1,216	1,230	1,107	0,645	0,193	0,090	0,055
7,19	0,922	1,201	1,216	1,096	0,644	0,198	0,096	0,060
7,29	0,921	1,196	1,212	1,097	0,653	0,213	0,109	0,070
7,41	0,906	1,167	1,183	1,074	0,655	0,233	0,129	0,087
7,71	0,894	1,126	1,150	1,063	0,698	0,314	0,204	0,143
7,73	0,906	1,149	1,170	1,077	0,695	0,294	0,183	0,127
7,85	0,891	1,119	1,139	1,055	0,704	0,332	0,220	0,156
7,93	0,890	1,095	1,120	1,055	0,742	0,395	0,284	0,207
7,97	0,870	1,072	1,094	1,029	0,727	0,390	0,278	0,204
8,01	0,869	1,060	1,085	1,030	0,755	0,432	0,311	0,225
8,14	0,860	1,037	1,063	1,019	0,771	0,468	0,348	0,261
8,30	0,823	0,959	0,989	0,972	0,798	0,551	0,430	0,326
8,48	0,802	0,925	0,956	0,947	0,797	0,565	0,440	0,326
8,54	0,815	0,930	0,961	0,961	0,833	0,613	0,481	0,358
8,75	0,783	0,854	0,892	0,922	0,875	0,713	0,577	0,436
8,76	0,783	0,854	0,892	0,923	0,877	0,715	0,576	0,430
8,90	0,775	0,834	0,874	0,912	0,885	0,737	0,598	0,449
8,92	0,770	0,832	0,869	0,905	0,873	0,721	0,583	0,439
9,20	0,755	0,786	0,828	0,886	0,913	0,804	0,662	0,497
9,34	0,741	0,765	0,807	0,871	0,915	0,819	0,677	0,509
9,49	0,745	0,762	0,804	0,872	0,928	0,842	0,699	0,529

Tabla 4 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	340	350	360	375	390	400	410
9,60	0,750	0,765	0,808	0,879	0,941	0,857	0,712	0,537
9,62	0,747	0,760	0,804	0,875	0,939	0,857	0,715	0,542
9,72	0,745	0,755	0,797	0,872	0,942	0,862	0,715	0,538
9,80	0,740	0,749	0,792	0,867	0,940	0,864	0,720	0,546
10,05	0,733	0,734	0,777	0,853	0,937	0,874	0,732	0,559
10,31	0,739	0,738	0,781	0,861	0,949	0,886	0,742	0,565
10,56	0,744	0,740	0,781	0,860	0,950	0,892	0,751	0,573
10,66	0,741	0,736	0,776	0,855	0,954	0,897	0,753	0,576
10,79	0,736	0,728	0,767	0,845	0,947	0,894	0,754	0,579
10,94	0,733	0,720	0,756	0,833	0,937	0,896	0,764	0,593
10,97	0,737	0,728	0,764	0,843	0,946	0,898	0,761	0,588
11,13	0,725	0,705	0,733	0,802	0,908	0,884	0,772	0,621
11,14	0,737	0,723	0,757	0,833	0,938	0,897	0,766	0,598
11,20	0,730	0,710	0,739	0,811	0,918	0,890	0,773	0,615
11,25	0,736	0,719	0,751	0,825	0,931	0,897	0,774	0,612
11,32	0,733	0,713	0,742	0,814	0,922	0,895	0,778	0,619
11,33	0,722	0,691	0,712	0,779	0,890	0,885	0,786	0,643
11,39	0,730	0,702	0,726	0,794	0,901	0,890	0,787	0,640
11,51	0,728	0,691	0,707	0,771	0,885	0,897	0,814	0,680
11,55	0,718	0,683	0,703	0,767	0,876	0,880	0,793	0,658
11,56	0,715	0,675	0,690	0,753	0,864	0,876	0,798	0,669

Tabla 4 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	340	350	360	375	390	400	410
11,63	0,720	0,674	0,683	0,740	0,850	0,878	0,815	0,697
11,89	0,714	0,670	0,682	0,739	0,860	0,882	0,809	0,683
11,91	0,715	0,671	0,682	0,739	0,847	0,874	0,812	0,694
11,93	0,720	0,676	0,685	0,741	0,849	0,878	0,817	0,699
11,96	0,715	0,667	0,675	0,732	0,843	0,876	0,820	0,707
12,03	0,718	0,667	0,673	0,727	0,839	0,878	0,826	0,714
12,12	0,710	0,652	0,654	0,704	0,831	0,880	0,833	0,726
12,18	0,711	0,648	0,646	0,694	0,824	0,884	0,846	0,745
12,25	0,698	0,631	0,626	0,670	0,801	0,871	0,840	0,747
12,31	0,699	0,632	0,625	0,667	0,796	0,870	0,848	0,768
12,36	0,699	0,627	0,617	0,659	0,791	0,871	0,851	0,767
12,43	0,686	0,613	0,602	0,642	0,772	0,856	0,841	0,764
12,52	0,711	0,632	0,617	0,654	0,787	0,880	0,876	0,807
12,59	0,691	0,609	0,593	0,628	0,762	0,862	0,864	0,798
12,69	0,695	0,610	0,591	0,624	0,761	0,868	0,873	0,805
12,72	0,695	0,610	0,589	0,623	0,760	0,867	0,876	0,816
12,85	0,691	0,601	0,579	0,611	0,749	0,864	0,878	0,821
13,01	0,693	0,599	0,573	0,603	0,745	0,870	0,890	0,833
13,14	0,679	0,585	0,560	0,588	0,729	0,856	0,880	0,825
13,21	0,681	0,585	0,558	0,587	0,729	0,859	0,884	0,831

Tabla 5 . Influencia del pH sobre la absorbancia del DPSC ($C_{\text{DPSC}}=4 \times 10^{-5}$ M; 14% DMF)

pH/ λ (nm)	320	325	350	360	370	390
1,02	0,569	0,637	1,090	1,053	0,710	0,069
1,18	0,581	0,649	1,073	1,025	0,687	0,068
1,26	0,589	0,658	1,068	1,016	0,679	0,067
1,27	0,598	0,668	1,081	1,027	0,686	0,069
1,51	0,606	0,677	1,054	0,988	0,651	0,062
1,65	0,609	0,682	1,050	0,980	0,645	0,061
1,72	0,625	0,702	1,068	0,994	0,654	0,065
1,73	0,624	0,697	1,066	0,993	0,652	0,064
1,91	0,629	0,703	1,045	0,962	0,630	0,070
1,97	0,624	0,700	1,028	0,944	0,613	0,055
1,98	0,628	0,703	1,039	0,943	0,619	0,058
2,05	0,625	0,701	1,016	0,925	0,597	0,056
2,06	0,622	0,697	1,021	0,932	0,606	0,067
2,13	0,621	0,698	1,005	0,910	0,586	0,052
2,23	0,619	0,694	0,977	0,876	0,559	0,053
2,29	0,628	0,705	0,978	0,874	0,554	0,056
2,36	0,630	0,708	0,965	0,851	0,538	0,050
2,57	0,642	0,720	0,909	0,767	0,471	0,043
2,62	0,657	0,734	0,903	0,757	0,465	0,051

Tabla 5 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	325	350	360	370	390
2,79	0,673	0,752	0,820	0,648	0,382	0,037
2,80	0,647	0,723	0,833	0,672	0,399	0,036
2,87	0,649	0,722	0,807	0,643	0,379	0,040
2,93	0,678	0,752	0,782	0,605	0,352	0,039
3,12	0,681	0,751	0,722	0,539	0,305	0,032
3,14	0,675	0,742	0,708	0,525	0,294	0,023
3,16	0,703	0,768	0,676	0,485	0,269	0,030
3,28	0,726	0,789	0,633	0,439	0,237	0,019
3,31	0,731	0,792	0,625	0,427	0,228	0,018
3,33	0,753	0,815	0,629	0,428	0,231	0,029
3,42	0,733	0,792	0,595	0,399	0,211	0,017
3,52	0,740	0,795	0,556	0,360	0,186	0,012
3,66	0,812	0,855	0,441	0,239	0,113	0,007
3,69	0,793	0,839	0,470	0,267	0,128	0,005
3,80	0,814	0,857	0,443	0,239	0,111	0,005
3,84	0,826	0,869	0,437	0,231	0,106	0,002
3,87	0,789	0,832	0,437	0,240	0,112	0,004
3,96	0,841	0,880	0,401	0,196	0,085	0,000
4,04	0,849	0,884	0,356	0,155	0,061	-0,002
4,41	0,870	0,898	0,313	0,114	0,039	-0,000

Tabla 5 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	325	350	360	370	390
4,55	0,888	0,913	0,290	0,090	0,025	- 0,002
4,63	0,882	0,907	0,289	0,090	0,023	- 0,006
4,71	0,881	0,904	0,277	0,082	0,023	0,003
4,95	0,892	0,913	0,265	0,070	0,015	0,000
5,10	0,902	0,924	0,258	0,060	0,006	- 0,009
5,38	0,912	0,932	0,259	0,060	0,007	0,006
5,67	0,910	0,929	0,255	0,059	0,011	0,004
5,95	0,911	0,930	0,246	0,048	- 0,001	- 0,009
6,27	0,917	0,936	0,254	0,057	0,011	0,006
6,97	0,896	0,913	0,249	0,060	0,018	0,015
7,64	0,885	0,902	0,245	0,056	0,010	0,003
7,69	0,883	0,900	0,244	0,055	0,011	0,006
7,74	0,912	0,929	0,258	0,066	0,019	0,011
7,81	0,882	0,898	0,241	0,052	0,006	0,000
8,01	0,901	0,917	0,264	0,078	0,036	0,026
8,64	0,898	0,914	0,263	0,078	0,035	0,022
8,66	0,872	0,887	0,239	0,053	0,009	0,003
8,94	0,872	0,887	0,243	0,059	0,015	0,008
9,18	0,850	0,862	0,278	0,111	0,069	0,042
9,43	0,842	0,854	0,287	0,122	0,079	0,045

Tabla 5 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	325	350	360	370	390
9,52	0,837	0,849	0,290	0,127	0,081	0,041
9,68	0,826	0,836	0,301	0,145	0,104	0,062
9,80	0,814	0,824	0,312	0,162	0,120	0,063
9,90	0,800	0,809	0,306	0,161	0,120	0,065
10,04	0,798	0,806	0,324	0,186	0,150	0,095
10,09	0,794	0,804	0,323	0,185	0,149	0,084
10,12	0,781	0,789	0,335	0,206	0,173	0,112
10,76	0,723	0,734	0,379	0,284	0,263	0,174
10,80	0,719	0,729	0,391	0,305	0,290	0,200
10,83	0,728	0,739	0,393	0,303	0,285	0,190
10,97	0,720	0,731	0,392	0,306	0,291	0,198
11,04	0,711	0,722	0,397	0,314	0,298	0,197
11,13	0,692	0,704	0,431	0,368	0,360	0,251
11,26	0,670	0,682	0,434	0,379	0,376	0,260
11,30	0,675	0,687	0,452	0,402	0,401	0,282
11,32	0,671	0,684	0,443	0,392	0,388	0,267
11,42	0,657	0,672	0,490	0,464	0,473	0,346
11,43	0,654	0,666	0,465	0,431	0,434	0,303
11,54	0,645	0,653	0,454	0,426	0,441	0,331
11,57	0,616	0,629	0,497	0,488	0,503	0,360

Tabla 5 . Continuación.

pH/ λ (nm)	320	325	350	360	370	390
11,58	0,613	0,624	0,520	0,523	0,542	0,392
11,60	0,621	0,634	0,522	0,519	0,535	0,385
11,61	0,583	0,591	0,522	0,544	0,580	0,445
11,65	0,571	0,575	0,472	0,493	0,539	0,443
11,75	0,587	0,599	0,546	0,567	0,590	0,422
11,88	0,570	0,583	0,582	0,623	0,656	0,470
12,01	0,549	0,561	0,602	0,658	0,694	0,503
12,03	0,547	0,560	0,613	0,672	0,709	0,513
12,05	0,536	0,544	0,564	0,621	0,668	0,507
12,07	0,543	0,552	0,580	0,638	0,683	0,514
12,19	0,520	0,529	0,627	0,711	0,770	0,595
12,28	0,528	0,539	0,641	0,721	0,765	0,553
12,48	0,507	0,520	0,667	0,761	0,812	0,591
12,55	0,475	0,484	0,662	0,778	0,848	0,653
12,82	0,460	0,473	0,693	0,816	0,875	0,633
12,95	0,460	0,471	0,700	0,833	0,908	0,697
13,03	0,461	0,473	0,708	0,836	0,898	0,656
13,10	0,455	0,467	0,710	0,839	0,901	0,656
13,58	0,460	0,470	0,721	0,856	0,924	0,686

del grupo fenólico en medio alcalino.

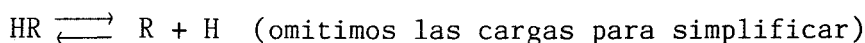
Puede observarse que la absorptividad molar de las especies HR^- , R^{2-} y H_3R^+ de ambos reactivos no puede hallarse experimentalmente, por lo que se habrá de recurrir a métodos gráficos de evaluación de pK_a en los que no se necesita conocer la absorptividad molar de alguna de las especies en solución.

Los métodos utilizados, en la determinación de las constantes de disociación del reactivo DPST, han sido los dos propuestos por Maroni y Calmon (método de las rectas paralelas y de las rectas concurrentes) (104), y el método de Agren-Sommer (105).

Estos métodos permiten igualmente evaluar los coeficientes de absorptividad molar desconocidos.

Método de las rectas concurrentes

Considerando el equilibrio ácido-base:



La constante de disociación, expresada en función de la absorptividad molar o de la absorbancia, viene dada por

$$K_a = \frac{(A - A_{HR}) |H|}{(A_R - A)} \quad (I)$$

expresión que puede escribirse en la forma:

$$\frac{1}{(A - A_{HR})} = \frac{1}{(A_R - A_{HR})} + \frac{|H|}{K_a (A_R - A_{HR})} \quad (II)$$

o bien

$$\frac{1}{(A - A_R)} = \frac{1}{(A_{HR} - A_R)} + \frac{K_a}{(A_{HR} - A_R) |H|}$$

Si se desconoce A_R , según la expresión (II), representando $1/(A - A_{HR})$ frente a $|H|$, se obtiene una recta de pendiente $1/K_a (A_R - A_{HR})$ y de ordenada en el origen $1/(A_R - A_{HR})$; la constante sería igual al cociente

$$K_a = \text{ordenada en el origen} / \text{pendiente}$$

A diferentes longitudes de onda se obtiene un haz de rectas que concurren en un punto del eje de abscisas $(-K_a, 0)$.

Si el valor desconocido es A_{HR} , según la expresión (III), representando $1/(A - A_R)$ frente a $1/|H|$, se obtiene una recta de pendiente $K_a/(A_{HR} - A_R)$ y de ordenada en el origen $1/(A_{HR} - A_R)$; en este caso

$$K_a = \text{Pendiente} / \text{ordenada en el origen}$$

A diferentes longitudes de onda, se obtiene un haz de rectas que concurren en un punto de coordenadas $(-1/K_a, 0)$.

Método de las rectas paralelas

Es una variante del método anterior, aplicado por Maroni y Calmon. Es análogo en su principio, pero diferente en cuanto a la presentación de los resultados.

Partiendo de la ecuación (I), anteriormente expuesta

$$K_a = \frac{(A - A_{HR}) |H|}{(A_R - A)}$$

y eliminando denominadores

$$(A_R - A) K_a = |H| (A - A_{HR})$$

$$A_R K_a - A K_a = |H| (A - A_{HR})$$

$$A K_a = A_R K_a - |H| (A - A_{HR})$$

despejando A, llegamos a la expresión

$$A = A_R + \frac{(A_{HR} - A) |H|}{K_a} \quad (IV)$$

análogamente, a partir de (I) podemos llegar a la expresión

$$A = A_{HR} + \frac{(A_R - A) K_a}{|H|} \quad (V)$$

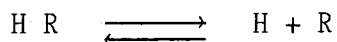
Si se desconoce A_R , según (IV), representando A frente a $(A_{HR} - A) |H|$, se obtiene a diferentes longitudes de onda un haz de rectas paralelas de pendiente $1/K_a$ y ordenada en el origen A_R .

Por el contrario, si A_{HR} es desconocida, a partir de (V), representando A frente a $(A_R - A)/|H|$ obtenemos, a diferentes longitudes de onda, un haz de rectas paralelas de pendiente K_a y ordenada en el origen A_{HR} .

Este método de las Rectas Paralelas permite así determinar muy fácilmente la absorbancia de las dos formas límites en el caso de que tan sólo una de ellas sea accesible experimentalmente.

Método de Agren-Sommer

Considerando el equilibrio :



Se puede escribir que $K_a = \frac{|\text{H}| |\text{R}|}{|\text{H R}|}$

El coeficiente de absorción molar aparente viene dado por $\epsilon = \frac{A}{C_R}$

Si la celda utilizada en la medida tiene 1 cm de paso de luz, se cumple que $A = \epsilon_{\text{HR}} |\text{HR}| + \epsilon_{\text{R}} |\text{R}|$; $C_R = |\text{HR}| + |\text{R}|$

combinando adecuadamente estas ecuaciones

$$A = \epsilon_{\text{HR}} \frac{|\text{R}| |\text{H}|}{K_a} + \epsilon_{\text{R}} |\text{R}| = |\text{R}| \left(\epsilon_{\text{R}} + \epsilon_{\text{HR}} \frac{|\text{H}|}{K_a} \right)$$

$$C_R = \frac{|\text{R}| |\text{H}|}{K_a} + |\text{R}| = |\text{R}| \left(1 + \frac{|\text{H}|}{K_a} \right)$$

$$\epsilon = \frac{A}{C_R} = \frac{\epsilon_{\text{R}} + \epsilon_{\text{HR}} \frac{|\text{H}|}{K_a}}{1 + \frac{|\text{H}|}{K_a}}$$

Quitando denominadores, multiplicando posteriormente ambos miembros por $1/\epsilon_{\text{R}}$ y reagrupando términos, se tiene

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{\text{R}}} + \frac{|\text{H}|}{K_a \epsilon_{\text{R}}} \left(1 - \frac{C_R \epsilon_{\text{HR}}}{A} \right)$$

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{\text{R}}} + \frac{|\text{H}| (A - \epsilon_{\text{HR}} C_R)}{K_a \epsilon_{\text{R}} A} \quad (\text{VI})$$

Si ϵ_{R} es desconocido, según VI, representando C_R/A frente a

$(A - C_R \epsilon_{\text{HR}}) |\text{H}| / A$, se obtiene una recta de ordenada en el origen $1/\epsilon_{\text{R}}$ y

de pendiente $1/\epsilon_R K_a$. El valor de la constante de ionización vendrá dado por

$$K_a = \frac{\text{ordenada en el origen}}{\text{pendiente}}$$

Alternativamente, expresando el coeficiente de absorptividad molar aparente en la forma en que se describe a continuación, y operando como antes, o sea, quitando denominadores, multiplicando ahora ambos miembros por $1/\epsilon_{HR}$ y reagrupando términos se obtiene

$$\epsilon = \frac{A}{C_R} = \frac{\epsilon_{HR} + \epsilon_R \frac{K_a}{|H|}}{1 + K_a/|H|}$$

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{HR}} + \frac{K_a (A - C_R \epsilon_R)}{\epsilon_{HR}} \cdot \frac{1}{A|H|} \quad (\text{VII})$$

Si ϵ_{HR} es desconocido, según VII, representando C_R/A frente a $(A - C_R \epsilon_R)/A|H|$, se obtiene una recta de ordenada en el origen $1/\epsilon_{HR}$ y de pendiente K_a/ϵ_{HR} . El valor de la constante de ionización vendrá dado, en este caso, por el cociente

$$K_a = \frac{\text{pendiente}}{\text{ordenada en el origen}}$$

Evaluación gráfica de las constantes de acidez

Los datos experimentales absorbancia-pH, medidos a diferentes longitudes de onda, se van a transformar en diagramas de dos variables que deben originar líneas rectas si las medidas están libres de error y si el sistema se ajusta al modelo de trabajo elegido. Este trata-

miento preliminar indica si las medidas están libres de error. Hay algunos puntos que perturban y deben despreciarse. A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de la mejor línea recta que satisface los datos experimentales, se pueden evaluar las constantes desconocidas. Esto puede hacerse bien gráficamente o calculando la pendiente y la ordenada en el origen de la mejor línea recta por el método de los mínimos cuadrados.

En los tres métodos aplicados el criterio que se siguió para desechar un punto experimental en el cálculo de las constantes de disociación y de las absorbancias límite, fué que dicho punto hiciese bajar el coeficiente de correlación de la recta obtenida a un valor inferior a 0,990.

Se ha utilizado un programa MINICOMPLET (106) sobre una calculadora Texas 58 C programable provista de impresora PC-100B (*) para el cálculo de las constantes de acidez del reactivo DPST, y un programa MINICOMPLET 2 sobre una calculadora Casio Personal Computer PB-700 con impresora FA-10 (**) para calcular las constantes del reactivo DPSC. Este segundo programa se diferencia del anterior en que realiza un análisis de varianzas, incluyendo la covarianza entre la ordenada en el origen y la pendiente, y nos ofrece mayor número de datos finales como son las desviaciones estandar de la regresión, de la ordenada en el origen, de la pendiente y del pK_a .

A continuación se describe el modo de operación: en primer lugar se compone en el teclado el dato que corresponde a la longitud de onda y se imprime, seguidamente se introduce el valor de la absorbancia de la especie conocida. En el caso de Agren-Sommer también se introduce el valor de la concentración del reactivo (C_R). Posteriormente se componen en el teclado los pares de valores pH/absorbancia imprimiéndose estos datos de entrada y también los valores de la abcisa y ordenada correspondientes según el método escogido que se seleccionó previamente (Esquemas 3 y 4), aparece también el número de cada punto.

(*) Agradecemos al profesor Trillo de Leyva la amabilidad mostrada al poner a nuestra disposición la calculadora programable y la impresora. Asimismo, agradecemos a los profesores García Asuero y Navas Sánchez el habernos facilitado el acceso al programa, así como la ayuda prestada en la aplicación del mismo.

(**) Agradecemos también al profesor García Asuero la realización del programa y toda la ayuda que nos ha proporcionado.

Esquema 3.

A_{HR} conocido	
Método	Opción
Rectas concurrentes	1
Rectas Paralelas	3
Agren-Sommer	5

Esquema 4.

A_R conocido	
Método	Opción
Rectas concurrentes	2
Rectas Paralelas	4
Agren-Sommer	6

En la presente Memoria, para el cálculo de los pK_{a3} y pK_{a4} de ambos reactivos se escogen los métodos correspondientes al Esquema 3, ya que en esos casos partimos de A_{HR} conocida. Para el cálculo de los pK_{a2} las opciones escogidas corresponden al Esquema 4 pues partimos de A_R conocida.

Una vez introducidos los n pares de datos absorbancia - pH se imprime de forma automática y según el programa utilizado:

MINICOMPLET (DPST)

- Ordenada en el origen
- Pendiente
- Coeficiente de correlación
- Absorbancia de la forma límite desconocida
- K_a
- pK_a
- En el método de Agren-Sommer también se imprime el valor del coeficiente de absorptividad molar de la forma límite desconocida después del coeficiente de correlación.

MINICOMPLET 2 (DPSC)

- Ordenada en el origen
- Pendiente
- Coeficiente de correlación
- Desviación estandar de la regresión
- Desviación estandar de la ordenada en el origen
- Desviación estandar de la pendiente
- pK_a
- Absorbancia de la forma límite desconocida
- Desviación estandar del pK_a

Esta operación se realiza dos veces. En primer lugar se trabaja con todos los puntos y con los resultados obtenidos se hace una representación, despreciándose los puntos malos. De esta forma se obtienen las representaciones correspondientes a cada uno de los métodos y los puntos seleccionados se introducen de nuevo en la calculadora obteniéndose los datos finales.

Evaluación de las constantes de disociación y de las absorbancias límite del reactivo DPST

Evaluación del pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$

Para el cálculo de pK_{a2} partimos del valor de absorbancia A_{H_2R} obtenida experimentalmente para cada longitud de onda, y se opera como hemos indicado anteriormente.

En los Listados 1 a 3 aparecen los datos obtenidos al introducir los puntos seleccionados en la calculadora, para cada método. La representación de dichos puntos aparece en las Figuras 27 a 30.

En la Tabla 6 aparecen los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados (regresión lineal sencilla) a partir de los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y de Agren-Sommer.

En la Tabla 7 se recogen los valores medios de pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ junto con las desviaciones estandar a las diversas longitudes de onda de medida. Puede observarse que se obtiene una buena concordancia entre los valores.

En la Tabla 8 se muestran los valores medios de pK_{a2} obtenidos por los tres métodos de cálculo utilizados.

El valor medio de pK_{a2} obtenido es de:

$$3,05 \pm 0,03$$

Evaluación del pK_{a3} y A_{HR}^-

Para el cálculo de pK_{a3} partimos del valor de absorbancia A_{H_2R} obtenida experimentalmente para cada longitud de onda, operándose como se indicó anteriormente.

En los Listados 4 a 6 aparecen los datos finales obtenidos para cada método. Las representaciones de dichos datos aparecen en las Figuras 31 a 35.

En la Tabla 9 aparecen los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados para cada uno de los métodos.

En la Tabla 10 están recogidos los valores medios de pK_{a3} y A_{HR}^- junto a sus desviaciones estandar. Se observa una buena concordancia entre los valores.

Por último, en la Tabla 11 aparecen los valores medios de pK_{a3} obtenidos por los tres métodos utilizados.

El valor medio de pK_{a3} obtenido es de:

$$8,25 \pm 0,03$$

Evaluación del pK_{a4} y A_R^{2-}

Para el cálculo de pK_{a4} partimos de los valores medios de absorbancia A_{HR}^- obtenidos para cada longitud de onda en la evaluación del pK_{a3} y se opera como hemos indicado anteriormente.

En los Listados 7 a 9 aparecen los datos finales obtenidos para cada método. La representación de dichos puntos aparece en las Figuras 36 a 38.

En la Tabla 12 están recogidos los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el sistema de los mínimos cuadrados para cada método.

La Tabla 13 muestra los valores medios de pK_{a4} y A_R^{2-} junto con las desviaciones estandar a las diferentes longitudes de onda de medida. Puede observarse una buena concordancia entre los valores obtenidos.

En la Tabla 14 aparecen los valores de pK_{a4} obtenidos por los tres métodos utilizados.

El valor medio de pK_{a4} obtenido es de:

$$12,04 \pm 0,02$$

Evaluación de las constantes de disociación y de las absorbancias límite del reactivo DPSC

Evaluación del pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$

Para la realización de estos cálculos se parte del valor de absorbancia obtenido experimentalmente para la especie H_2R , operándose como se indicó anteriormente.

En los Listados 10 a 12 se encuentran recogidos los datos obtenidos al introducir los puntos seleccionados en la calculadora y en las Figuras 39 a 41 la representación gráfica de dichos puntos para cada uno de los tres métodos aplicados.

Los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados se encuentran en la Tabla 15.

En la Tabla 16 se recogen los valores medios de pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ junto con las desviaciones estandar a las diversas longitudes de onda de medida. Se observa una buena concordancia entre los valores.

Los valores medios de pK_{a2} obtenidos por los tres métodos utilizados aparecen en la Tabla 17.

El valor medio de pK_{a2} obtenido es de:

$$3,27 \pm 0,03$$

Evaluación del pK_{a3} y A_{HR}^-

En este caso partimos del valor de absorbancia A_{H_2R} obtenido experimentalmente para cada longitud de onda.

Los datos finales obtenidos para cada método aparecen en los Listados 13 a 15 y las representaciones gráficas de los puntos seleccionados se recogen en las Figuras 42 a 44.

En la Tabla 18 aparecen los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados para cada uno de los métodos.

Los valores medios de pK_{a3} y A_{HR}^- junto con sus respectivas desviaciones estandar para cada longitud de onda se recogen en la Tabla 19, y en la Tabla 20, aparecen los valores medios de pK_{a3} obtenidos para cada método utilizado. Como puede observarse se obtiene buena concordancia de resultados.

El valor medio de pK_{a3} obtenido es de:

$$9,63 \pm 0,05$$

Evaluación del pK_{a4} y A_R^{2-}

Para el cálculo de pK_{a4} partimos de los valores medios de absorbancia A_{HR}^- obtenidos para cada longitud de onda en la evaluación de pK_{a3} .

Los datos finales obtenidos para cada método se encuentran en los Listados 16 a 18 y en las Figuras 45 a 47 aparecen las distintas representaciones gráficas.

Los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos se muestran en la Tabla 21.

Listado 1 . Método de las rectas concurrentes.

350, 1.25	340, 1.24	320, 0.94
2.60 1.053	2.54 0.904	2.60 0.643
3.981 02 -5.076 1.	3.467 02 -2.976 1.	3.981 02 -3.367 1.
2.91 1.095	2.60 0.907	2.74 0.667
8.128 02 -6.452 2.	3.981 02 -3.003 2.	5.495 02 -3.663 2.
3.08 1.121	2.74 0.936	2.79 0.677
1.202 03 -7.752 3.	5.495 02 -3.290 3.	6.166 02 -3.802 3.
2.74 1.076	2.79 0.950	3.08 0.748
5.495 02 -5.747 4.	6.166 02 -3.448 4.	1.202 03 -5.208 4.
2.79 1.084	3.29 1.082	3.29 0.799
6.166 02 -6.024 5.	1.950 03 -6.329 5.	1.950 03 -7.092 5.
-3.922 -3.197-03 -0.995	3.08 1.023	2.54 0.640
0.995	1.202 03 -4.608 6.	3.467 02 -3.333 6.
8.152-04 3.089	2.91 0.971	-2.401 -2.382-03 -0.999
	8.128 02 -3.718 7.	0.524
	-2.138 -2.111-03 -0.998	9.920-04 3.003
	0.772	
	9.871-04 3.006	

Listado 1 . Continuación.

390. 0.165	375. 0.63	
2.54 0.665	2.74 0.979	3.66 0.733
3.467 02 2.000 1.	5.495 02 2.865 1.	4.571 03 9.709 8.
2.60 0.635	2.79 0.959	1.971 1.662-03 0.998
3.981 02 2.128 2.	6.166 02 3.040 2.	1.137
2.74 0.618	2.91 0.931	8.436-04 3.074
5.495 02 2.208 3.	8.128 02 3.322 3.	
2.79 0.590	3.41 0.793	
6.166 02 2.353 4.	2.570 03 6.135 4.	
2.91 0.553	2.54 1.014	
8.128 02 2.577 5.	3.467 02 2.604 5.	
3.41 0.365	3.19 0.866	
2.570 03 5.000 6.	1.549 03 4.237 6.	
3.08 0.457	2.60 0.984	
1.202 03 3.425 7.	3.981 02 2.825 7.	
1.541 1.370-03 0.994		
0.814		
8.893-04 3.051		

Listado 1 . Continuación.

410. 0.035	400. 0.06
2.54 0.233	2.54 0.421
3.467 02 5.051 1.	3.467 02 2.770 1.
2.60 0.225	2.79 0.364
3.981 02 5.263 2.	6.166 02 3.290 2.
2.79 0.199	2.91 0.338
6.166 02 6.098 3.	8.128 02 3.597 3.
2.91 0.183	3.41 0.202
8.128 02 6.757 4.	2.570 03 7.042 4.
3.41 0.112	2.60 0.401
2.570 03 12.987 5.	3.981 02 2.933 5.
2.74 0.213	2.74 0.387
5.495 02 5.618 6.	5.495 02 3.058 6.
3.19 0.145	3.03 0.271
1.549 03 9.091 7.	1.202 03 4.739 7.
3.810 3.536-03 0.999	2.110 1.949-03 0.996
0.298	0.534
9.283-04 3.032	9.240-04 3.034

Listado 2 . Método de las rectas paralelas.

350. 1.25	340. 1.24	320. 0.94
2.54 1.058	2.60 0.907	2.74 0.667
6.657 01 1.058 1.	1.326 02 0.907 1.	1.500 02 0.667 1.
2.74 1.076	2.74 0.936	2.79 0.677
9.562 01 1.076 2.	1.671 02 0.936 2.	1.622 02 0.677 2.
2.79 1.084	2.91 0.971	3.08 0.748
1.024 02 1.084 3.	2.187 02 0.971 3.	2.308 02 0.748 3.
3.74 1.209	3.08 1.023	3.29 0.799
2.253 02 1.209 4.	2.609 02 1.023 4.	2.749 02 0.799 4.
3.80 1.210	3.63 1.142	3.41 0.825
2.524 02 1.210 5.	4.181 02 1.142 5.	2.956 02 0.825 5.
0.995 8.915-04 0.993	3.74 1.161	2.60 0.643
0.995	4.341 02 1.161 6.	1.182 02 0.643 6.
8.915-04 3.050	0.796 8.370-04 0.999	2.54 0.640
	0.796	1.040 02 0.640 7.
	8.370-04 3.077	0.525 9.929-04 0.995
		0.525
		9.929-04 3.003

Listado 2 . Continuación.

390. 0.165		375. 0.63
2.54 0.665	3.54 0.240	2.54 1.014
-1.734 02 0.665 1.	-6.532 02 0.240 8.	-1.332 02 1.014 1.
2.79 0.530	0.822 8.872-04 0.998	2.79 0.959
-2.621 02 0.530 2.	0.822	-2.029 02 0.959 2.
3.41 0.365	8.872-04 3.052	3.41 0.793
-5.141 02 0.365 3.		-4.190 02 0.793 3.
3.80 0.264		3.80 0.710
-6.247 02 0.264 4.		-5.048 02 0.710 4.
2.91 0.553		3.82 0.709
-3.154 02 0.553 5.		-5.220 02 0.709 5.
2.60 0.635		1.121 7.971-04 0.999
-1.871 02 0.635 6.		1.121
2.74 0.618		7.971-04 3.098
-2.489 02 0.618 7.		

Listado 2 . Continuación.

410. 0.035		400. 0.06	
2.54 0.233	2.74 0.213	2.54 0.421	3.63 0.155
-6.865 01 0.233 1.	-9.782 01 0.213 8.	-1.252 02 0.421 1.	-4.053 02 0.155 8.
2.60 0.225	0.294 9.004-04 0.998	2.79 0.364	3.80 0.134
-7.564 01 0.225 2.	0.294 9.004-04	-1.874 02 0.364 2.	-4.669 02 0.134 9.
2.79 0.199	3.046	2.91 0.338	0.531 8.817-04 0.996
-1.011 02 0.199 3.		-2.260 02 0.338 3.	0.531
2.91 0.183		3.41 0.202	8.817-04 3.055
-1.203 02 0.183 4.		-3.650 02 0.202 4.	
3.19 0.145		3.74 0.141	
-1.704 02 0.145 5.		-4.451 02 0.141 5.	
3.41 0.112		2.60 0.401	
-1.979 02 0.112 6.		-1.358 02 0.401 6.	
3.80 0.074		2.74 0.387	
-2.461 02 0.074 7.		-1.797 02 0.387 7.	

Listado 3 . Método de Agren-Sommer.

350. 1.25	340. 1.24	320. 0.94
2.54 1.058	2.60 0.907	2.60 0.643
-6.292 01 3.781-05 1.	-1.462 02 4.410-05 1.	-1.839 02 6.221-05 1.
2.74 1.076	2.74 0.936	3.29 0.799
-8.887 01 3.713-05 2.	-1.785 02 4.274-05 2.	-3.441 02 5.006-05 2.
2.79 1.084	2.79 0.950	3.41 0.825
-9.442 01 3.690-05 3.	-1.882 02 4.211-05 3.	-3.583 02 4.849-05 3.
3.74 1.209	3.29 1.082	3.03 0.743
-1.864 02 3.309-05 4.	-2.847 02 3.697-05 4.	-3.086 02 5.348-05 4.
3.80 1.210	3.08 1.023	2.54 0.640
-2.086 02 3.306-05 5.	-2.550 02 3.910-05 5.	-1.625 02 6.250-05 5.
4.013-05 3.576-08 0.992	5.162-05 5.044-08 0.996	7.490-05 7.202-08 0.995
24881. 0.995	19372. 0.775	13352. 0.534
8.893-04 3.05	9.771-04 3.01	9.615-04 3.02

Listado 3 . Continuación.

390, 0.165		375, 0.63
2.54 0.665	3.74 0.281	2.54 1.014
2.607 02 6.015-05 1.	2.269 03 1.424-04 8.	1.313 02 3.945-05 1.
2.60 0.635	4.912-05 4.110-08 0.993	2.79 0.959
2.947 02 6.299-05 2.	20360, 0.814	2.115 02 4.171-05 2.
2.74 0.613	8.363-04 3.03	2.91 0.931
4.023 02 6.473-05 3.		2.623 02 4.297-05 3.
2.79 0.590		3.41 0.793
4.442 02 6.730-05 4.		5.283 02 5.044-05 4.
2.91 0.553		3.80 0.710
5.703 02 7.233-05 5.		7.109 02 5.634-05 5.
3.19 0.464		2.74 0.979
9.981 02 8.621-05 6.		1.959 02 4.086-05 6.
3.41 0.365		3.539-05 2.911-08 0.999
1.403 03 1.096-04 7.		28256, 1.130
		8.227-04 3.03

Listado 3 . Continuación.

410, 0.035		400, 0.06	
2.54 0.233	3.80 0.074	2.54 0.421	3.80 0.134
2.947 02 1.717-04 1.	3.325 03 5.405-04 8.	2.973 02 9.501-05 1.	3.484 03 2.985-04 8.
2.60 0.225	1.363-04 1.221-07 1.000	2.74 0.387	7.569-05 6.427-08 0.999
3.362 02 1.778-04 2.	7339, 0.294	4.643 02 1.034-04 2.	13212, 0.528
2.79 0.199	8.959-04 3.05	2.79 0.364	8.491-04 3.07
5.082 02 2.010-04 3.		5.150 02 1.099-04 3.	
3.19 0.145		2.91 0.338	
1.175 03 2.759-04 4.		6.685 02 1.183-04 4.	
2.91 0.183		3.19 0.272	
6.574 02 2.186-04 5.		1.207 03 1.471-04 5.	
2.74 0.213		2.60 0.401	
4.592 02 1.878-04 6.		3.385 02 9.975-05 6.	
3.41 0.112		3.41 0.202	
1.767 03 3.571-04 7.		1.807 03 1.980-04 7.	

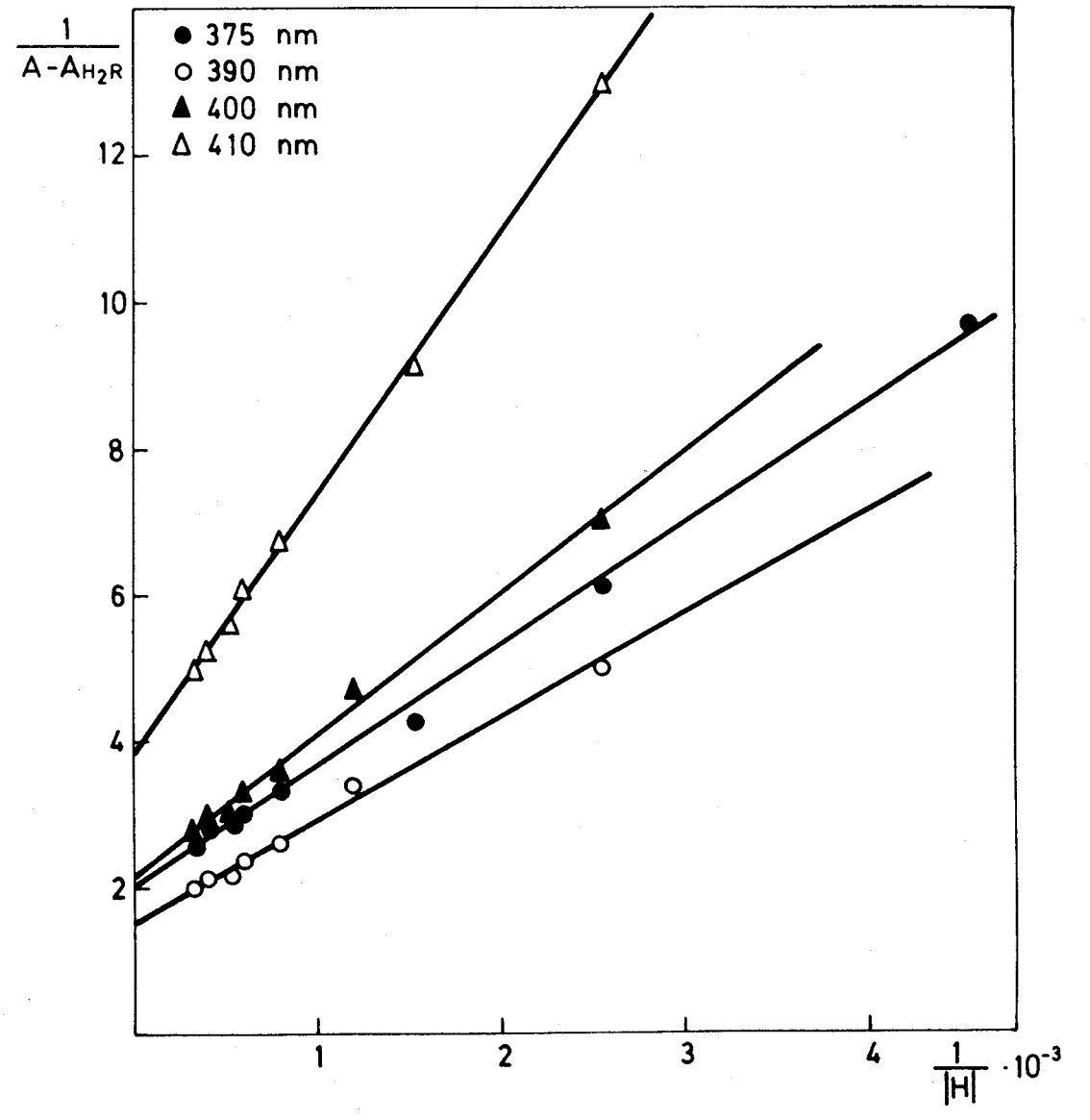
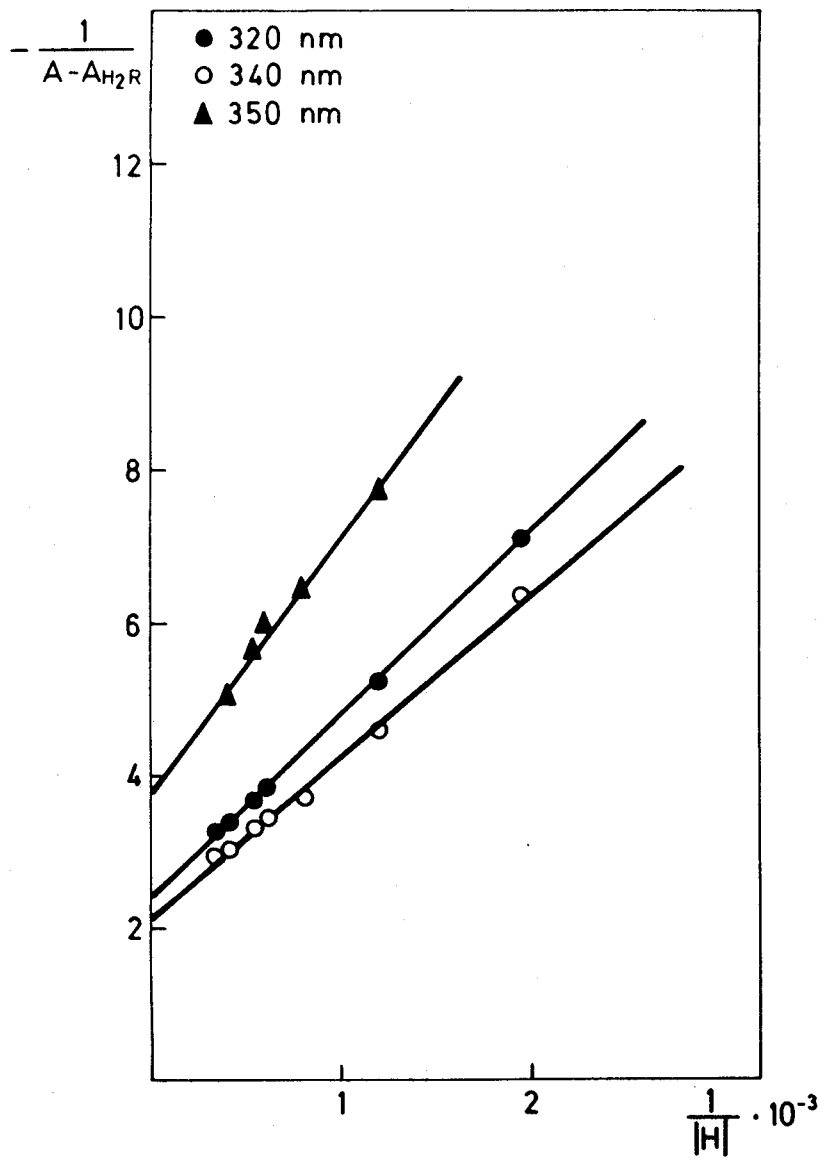


Figura 27.- Determinación de pK_{a2} de DPST por el método de las rectas concurrentes.

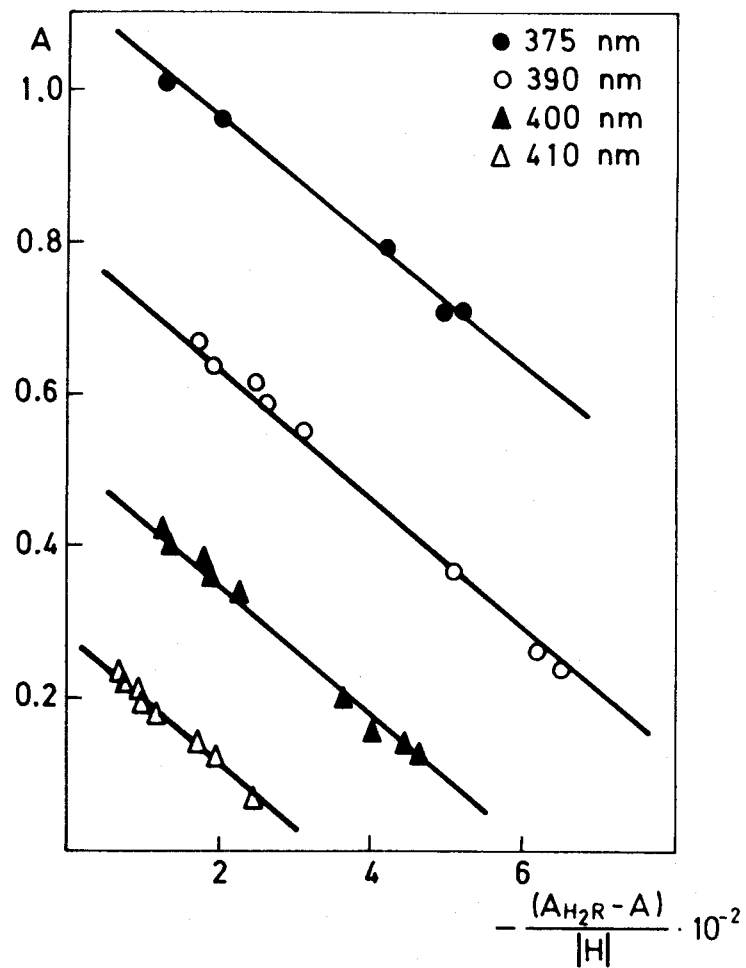
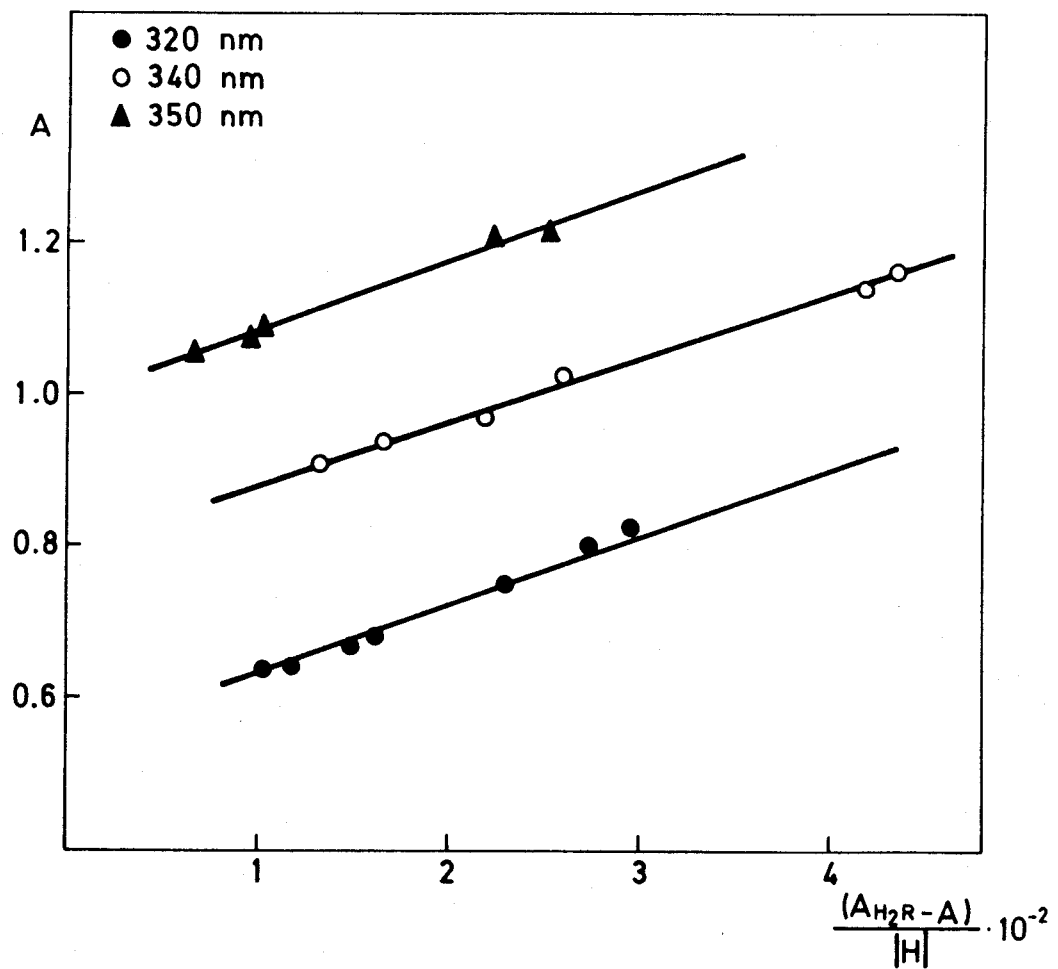


Figura 28.- Determinación de pK_{a2} de DPST por el método de las rectas paralelas.

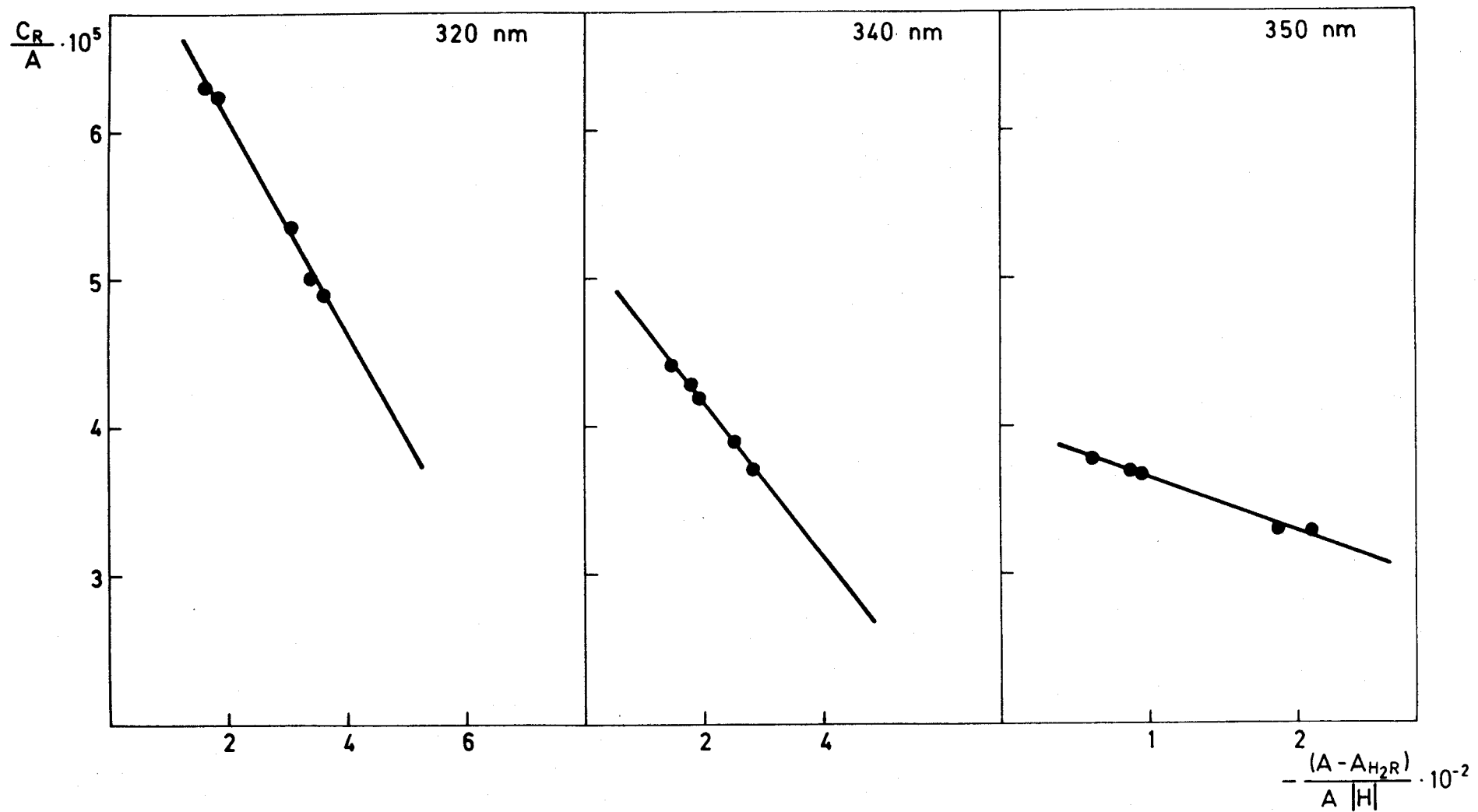


Figura 29.- Determinación de pK_{a2} de DPST por el método de Agren-Sommer.

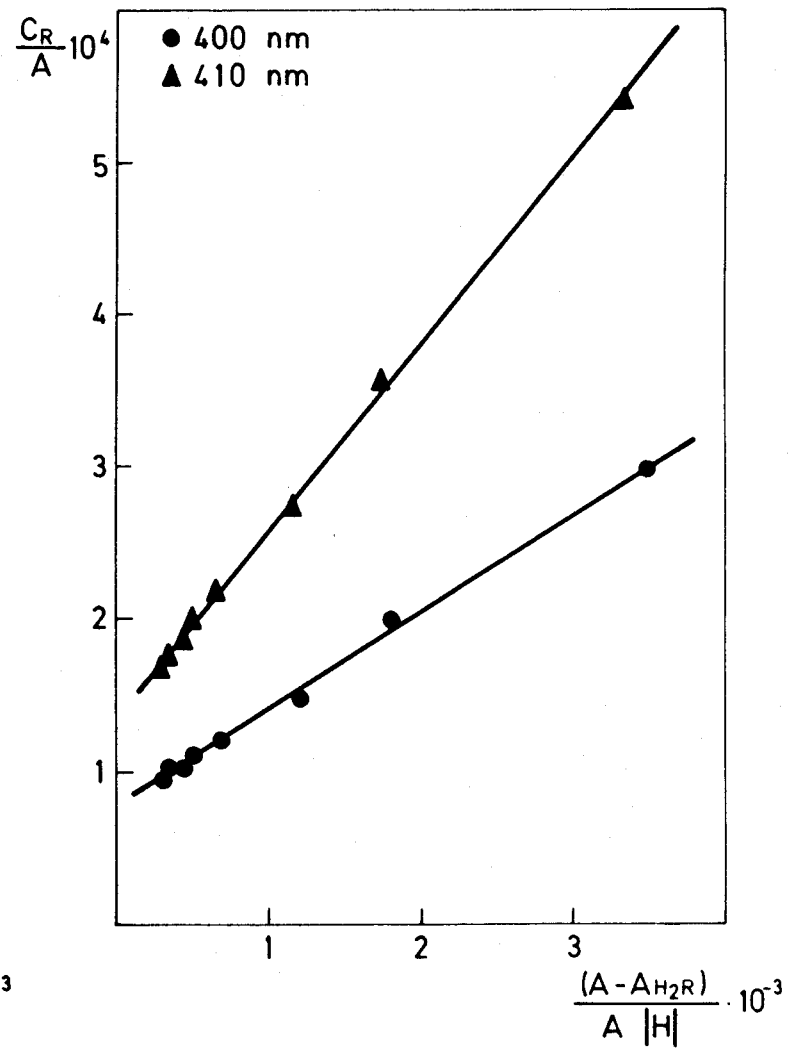
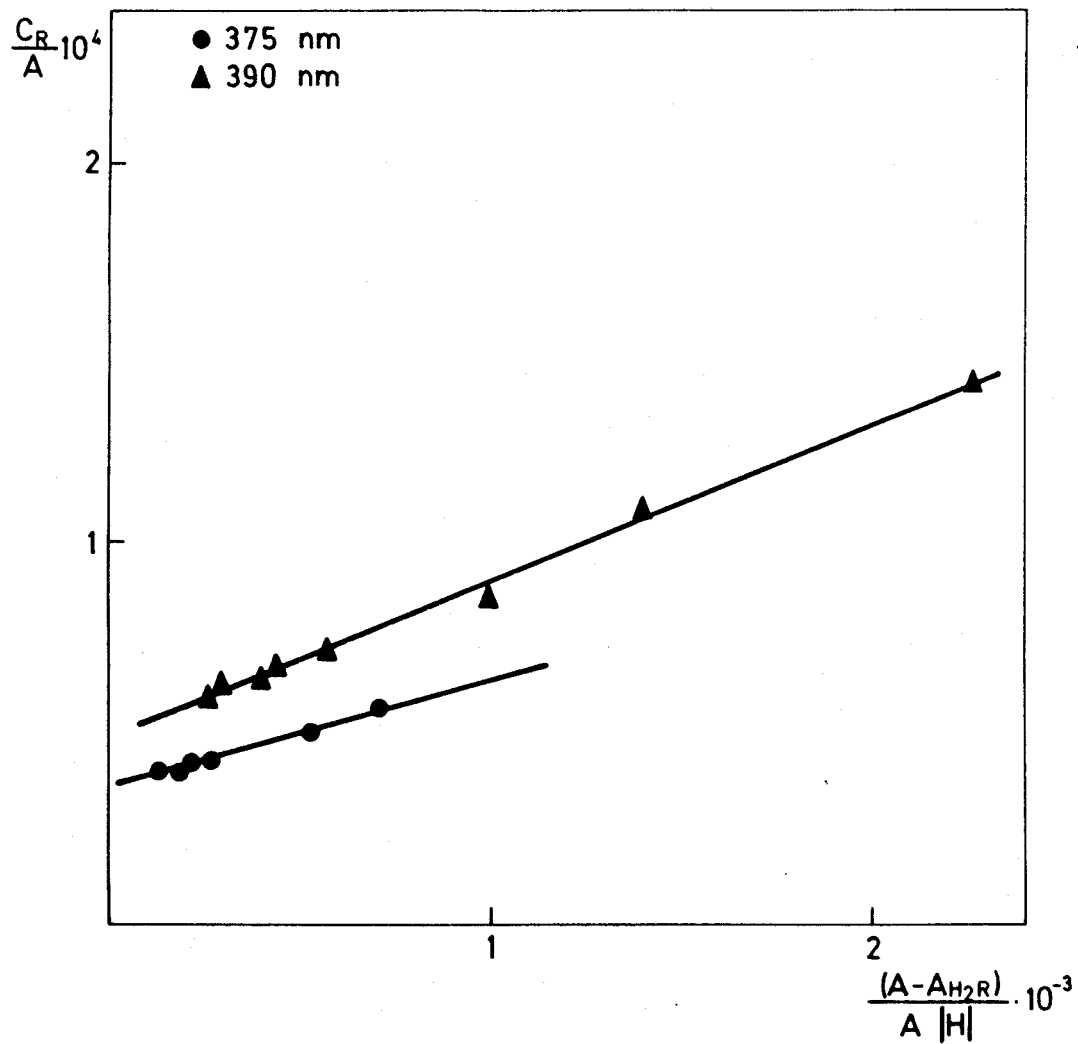


Figura 30.- Determinación de pK_{a2} de DPST por el método de Agren-Sommer (continuación).

Tabla 6 . Evaluación del pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ del DPST a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a2}	$A_{H_3R}^+$
320	$Y = -2,401 - 2,382 \cdot 10^{-03} X$	-0,999	6	3,00	0,524
340	$Y = -2,138 - 2,111 \cdot 10^{-03} X$	-0,998	7	3,01	0,772
350	$Y = -3,922 - 3,197 \cdot 10^{-03} X$	-0,995	5	3,09	0,995
375	$Y = 1,971 + 1,662 \cdot 10^{-03} X$	0,998	8	3,07	1,137
390	$Y = 1,541 + 1,370 \cdot 10^{-03} X$	0,994	7	3,05	0,814
400	$Y = 2,110 + 1,949 \cdot 10^{-03} X$	0,996	7	3,03	0,534
410	$Y = 3,810 + 3,536 \cdot 10^{-03} X$	0,999	7	3,03	0,298

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a2}	$A_{H_3R}^+$
320	$Y = 0,525 + 9,929 \cdot 10^{-04} X$	0,995	7	3,00	0,525
340	$Y = 0,796 + 8,370 \cdot 10^{-04} X$	0,999	6	3,08	0,796
350	$Y = 0,995 + 8,915 \cdot 10^{-04} X$	0,993	5	3,05	0,995
375	$Y = 1,121 + 7,971 \cdot 10^{-04} X$	0,999	5	3,10	1,121
390	$Y = 0,822 + 8,872 \cdot 10^{-04} X$	0,998	8	3,05	0,822
400	$Y = 0,531 + 8,817 \cdot 10^{-04} X$	0,996	9	3,06	0,531
410	$Y = 0,294 + 9,004 \cdot 10^{-04} X$	0,998	8	3,05	0,294

Tabla 6 . Continuación.

(C)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coeficiente Correlación	n	pK _{a2}	A _{H₃R} ⁺
320	$Y = 7,490 \cdot 10^{-05} + 7,202 \cdot 10^{-08} X$	0,995	5	3,02	0,534
340	$Y = 5,162 \cdot 10^{-05} + 5,044 \cdot 10^{-08} X$	0,996	5	3,01	0,775
350	$Y = 4,019 \cdot 10^{-05} + 3,576 \cdot 10^{-08} X$	0,992	5	3,05	0,995
375	$Y = 3,539 \cdot 10^{-05} + 2,911 \cdot 10^{-08} X$	0,999	6	3,08	1,130
390	$Y = 4,912 \cdot 10^{-05} + 4,110 \cdot 10^{-08} X$	0,998	8	3,08	0,814
400	$Y = 7,569 \cdot 10^{-05} + 6,427 \cdot 10^{-08} X$	0,999	8	3,07	0,528
410	$Y = 1,363 \cdot 10^{-04} + 1,221 \cdot 10^{-07} X$	1,000	8	3,05	0,294

Tabla 7 . Valores medios de pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a2}	s	$A_{H_3R}^+$	s
320	3,01	0,01	0,527	0,006
340	3,03	0,04	0,781	0,010
350	3,06	0,02	0,995	---
375	3,08	0,02	1,129	0,008
390	3,06	0,02	0,817	0,004
400	3,05	0,02	0,531	0,003
410	3,04	0,01	0,295	0,002

Tabla 8 . Valores medios de pK_{a2} según los distintos métodos empleados.

Método	pK_{a2}	s
Rectas concurrentes	3,04	0,03
Rectas paralelas	3,06	0,03
Agren-Sommer	3,05	0,03

Listado 4 . Método de las rectas concurrentes.

320, 0.94	340, 1.24	
7.97 0.870	7.71 1.126	8.90 0.834
1.073-08 -14.286 1.	1.950-08 -8.772 1.	1.259-09 -2.463 8.
8.75 0.783	7.97 1.072	-1.999 -3.525 08 -0.999
1.778-09 -6.369 2.	1.072-08 -5.952 2.	0.740 5.672-09 8.246
8.90 0.775	8.01 1.060	
1.259-09 -6.061 3.	9.772-09 -5.556 3.	
8.92 0.770	8.30 0.959	
1.202-09 -5.882 4.	5.012-09 -3.559 4.	
8.48 0.802	8.48 0.925	
3.311-09 -7.246 5.	3.311-09 -3.175 5.	
-4.747 -8.819 08 -0.998	8.75 0.854	
0.729	1.778-09 -2.591 6.	
5.383-09 8.269	8.92 0.832	
	1.202-09 -2.451 7.	

Listado 4 . Continuación.

350.		360.
1.25		1.125
7.71	8.54	7.71
1.150	0.961	1.063
1.950-08	2.884-09	1.950-08
-10.000	-3.460	-16.129
1.	8.	1.
7.97	-2.144	7.97
1.054	-4.019 08	1.029
	-1.000	
1.072-08		1.072-08
-6.410	0.783	-10.417
2.		2.
8.01	5.334-09	8.48
1.085	8.273	0.947
9.772-09		3.311-09
-6.061		-5.618
3.		3.
8.48		8.75
0.956		0.922
3.311-09		1.778-09
-3.401		-4.926
4.		4.
8.75		8.92
0.892		0.905
1.778-09		1.202-09
-2.793		-4.546
5.		5.
8.90		8.30
0.874		0.972
1.259-09		5.012-09
-2.660		-6.536
6.		6.
8.92		8.90
0.869		0.912
1.202-09		1.259-09
-2.625		-4.695
7.		7.
		-3.686
		-6.327 08
		-0.999
		0.854
		5.826-09
		8.235

Listado 4 . Continuación.

375. 0.63	390. 0.185	400. 0.06	410. 0.035
8.01 0.755	7.93 0.395	7.71 0.204	7.93 0.207
9.772-09 8.000 1.	1.175-08 4.348 1.	1.950-08 6.944 1.	1.175-08 5.814 1.
8.14 0.771	8.01 0.432	7.97 0.278	8.01 0.225
7.244-09 7.092 2.	9.772-09 3.745 2.	1.072-08 4.587 2.	9.772-09 5.263 2.
8.30 0.798	8.30 0.551	8.14 0.348	8.14 0.261
5.012-09 5.952 3.	5.012-09 2.591 3.	7.244-09 3.472 3.	7.244-09 4.425 3.
8.54 0.833	8.54 0.613	8.48 0.440	8.30 0.326
2.884-09 4.926 4.	2.884-09 2.232 4.	3.311-09 2.632 4.	5.012-09 3.436 4.
8.75 0.875	8.75 0.713	8.54 0.481	8.75 0.436
1.778-09 4.082 5.	1.778-09 1.825 5.	2.884-09 2.375 5.	1.778-09 2.494 5.
8.90 0.885	8.90 0.737	8.92 0.583	8.90 0.449
1.259-09 3.922 6.	1.259-09 1.748 6.	1.202-09 1.912 6.	1.259-09 2.416 6.
3.371 4.919 08 0.996	1.434 2.429 08 0.998	8.90 0.598	1.918 3.352 08 0.998
0.927	0.862	1.259-09 1.859 7.	0.556
6.852-09 8.164	5.905-09 8.229	1.583 2.754 08 0.999	5.720-09 8.243
		0.692	
		5.750-09 8.240	

Listado 5 . Método de las rectas paralelas.

320. 0.94	340. 1.24	
7.71 0.894	7.97 1.072	7.19 1.201
8.969-10 0.894 1.	1.800-09 1.072 1.	2.518-09 1.201 8.
7.97 0.870	8.01 1.060	0.739 1.809 08 0.998
7.501-10 0.870 2.	1.759-09 1.060 2.	0.739
8.75 0.783	8.48 0.925	5.528-09 8.257
2.792-10 0.783 3.	1.043-09 0.925 3.	
8.92 0.770	8.75 0.854	
2.044-10 0.770 4.	6.864-10 0.854 4.	
7.29 0.921	8.90 0.834	
9.744-10 0.921 5.	5.111-10 0.834 5.	
8.01 0.869	8.92 0.832	
6.933-10 0.869 6.	4.905-10 0.832 6.	
8.90 0.775	7.71 1.126	
2.077-10 0.775 7.	2.223-09 1.126 7.	
0.733 1.874 08 0.997		
0.733		
5.336-09 8.273		

Listado 5 . Continuación.

350. 1.25	360. 1.125	375. 0.63
7.71 1.150	7.29 1.057	7.71 0.698
1.950-09 1.150 1.	1.436-09 1.057 1.	-1.326-09 0.698 1.
7.97 1.094	7.71 1.083	8.30 0.798
1.672-09 1.094 2.	1.209-09 1.083 2.	-8.420-10 0.798 2.
8.01 1.085	7.97 1.029	8.54 0.833
1.612-09 1.085 3.	1.029-09 1.029 3.	-5.855-10 0.833 3.
8.48 0.956	8.30 0.972	8.90 0.885
9.735-10 0.956 4.	7.668-10 0.972 4.	-3.210-10 0.885 4.
8.75 0.892	8.48 0.947	8.30 0.798
6.366-10 0.892 5.	5.854-10 0.947 5.	-8.420-10 0.798 5.
8.90 0.874	8.75 0.923	0.946 1.830 08 0.996
4.734-10 0.874 6.	3.552-10 0.923 6.	0.946
8.92 0.869	8.92 0.905	5.465-09 8.262
4.581-10 0.869 7.	2.645-10 0.905 7.	
0.778 1.894 08 0.999	0.856 1.665 08 0.995	
0.778	0.856	
5.281-09 8.277	6.006-09 8.221	

Listado 5 . Continuación.

390. 0.165	400. 0.06	410. 0.035
8.01 0.432	7.71 0.204	7.71 0.143
-2.609-09 0.432 1.	-2.808-09 0.204 1.	-2.106-09 0.143 1.
8.30 0.551	7.97 0.278	7.97 0.204
-1.935-09 0.551 2.	-2.336-09 0.278 2.	-1.811-09 0.204 2.
8.75 0.713	8.54 0.481	8.75 0.430
-9.745-10 0.713 3.	-1.214-09 0.481 3.	-7.024-10 0.430 3.
8.90 0.737	8.92 0.583	8.90 0.449
-7.201-10 0.737 4.	-6.288-10 0.583 4.	-5.212-10 0.449 4.
8.75 0.715	8.43 0.440	8.75 0.436
-9.781-10 0.715 5.	-1.258-09 0.440 5.	-7.131-10 0.436 5.
0.869 1.662 08 0.998	0.680 1.715 08 0.996	0.567 2.006 08 0.998
0.869	0.680	0.567
6.016-09 8.221	5.829-09 8.234	4.986-09 8.302

Listado 6 . Método de Agren-Sommer.

320. 0.94	340. 1.24	350. 1.25
8.92 0.770	7.71 1.126	7.71 1.150
-2.654-10 5.195-05 1.	-1.974-09 3.552-05 1.	-1.696-09 3.478-05 1.
8.75 0.783	8.01 1.060	7.97 1.094
-3.566-10 5.109-05 2.	-1.660-09 3.774-05 2.	-1.528-09 3.656-05 2.
8.01 0.869	8.48 0.925	8.01 1.085
-7.984-10 4.603-05 3.	-1.128-09 4.324-05 3.	-1.486-09 3.687-05 3.
7.97 0.870	8.90 0.834	8.90 0.874
-8.621-10 4.598-05 4.	-6.120-10 4.794-05 4.	-5.416-10 4.577-05 4.
7.29 0.921	8.92 0.832	8.92 0.869
-1.058-09 4.343-05 5.	-5.896-10 4.808-05 5.	-5.271-10 4.603-05 5.
7.71 0.894	7.97 1.072	8.48 0.956
-1.003-09 4.474-05 6.	-1.679-09 3.731-05 6.	-1.018-09 4.184-05 6.
5.472-05 1.038 04 0.996	8.75 0.854	5.113-05 9.550 03 0.999
18276. 0.731	-8.038-10 4.684-05 7.	19559. 0.782
5.272-09 8.23	5.397-05 9.605 03 0.997	5.354-09 8.27
	18529. 0.741	
	5.619-09 8.25	

Listado 6 . Continuación.

360. 1.125	375. 0.63	390. 0.165
7.29 1.097	7.93 0.742	7.93 0.395
-1.309-09 3.646-05 1.	1.773-09 5.391-05 1.	6.841-09 1.013-04 1.
7.97 1.029	8.01 0.755	8.30 0.551
-9.997-10 3.887-05 2.	1.613-09 5.298-05 2.	3.511-09 7.260-05 2.
8.75 0.922	8.75 0.875	8.75 0.715
-3.915-10 4.338-05 3.	4.979-10 4.571-05 3.	1.368-09 5.594-05 3.
8.92 0.905	8.90 0.885	8.90 0.737
-2.923-10 4.420-05 4.	3.627-10 4.520-05 4.	9.771-10 5.427-05 4.
7.71 1.063	8.75 0.877	8.01 0.432
-1.137-09 3.763-05 5.	5.003-10 4.561-05 5.	6.040-09 9.259-05 5.
8.43 0.947	8.14 0.771	8.14 0.463
-6.224-10 4.224-05 6.	1.325-09 5.183-05 6.	4.690-09 8.547-05 6.
4.659-05 7.731 03 0.997	4.264-05 6.496 03 0.996	4.562-05 8.042 03 0.997
21465. 0.859	23455. 0.938	21918. 0.877
6.026-09 8.22	6.563-09 8.13	5.673-09 8.25

Listado 6 . Continuación.

400. 0.06	410. 0.035	
8.92 0.583	7.71 0.143	8.75 0.430
1.073-09 6.861-05 1.	1.473-08 2.797-04 1.	1.634-09 9.302-05 8.
8.75 0.577	8.01 0.225	8.75 0.436
1.593-09 6.932-05 2.	8.252-09 1.778-04 2.	1.636-09 9.174-05 9.
8.54 0.481	7.97 0.204	8.54 0.358
2.524-09 8.316-05 3.	8.877-09 1.961-04 3.	2.602-09 1.117-04 10.
8.48 0.440	8.30 0.326	8.92 0.439
2.860-09 9.091-05 4.	4.474-09 1.227-04 4.	1.106-09 9.112-05 11.
7.97 0.278	8.14 0.261	7.064-05 1.359 04 0.995
8.403-09 1.439-04 5.	6.273-09 1.533-04 5.	14156. 0.566
5.675-05 1.046 04 0.995	7.93 0.207	5.197-09 8.28
17621. 0.705	9.762-09 1.932-04 6.	
5.426-09 8.27	8.90 0.449	
	1.161-09 8.909-05 7.	

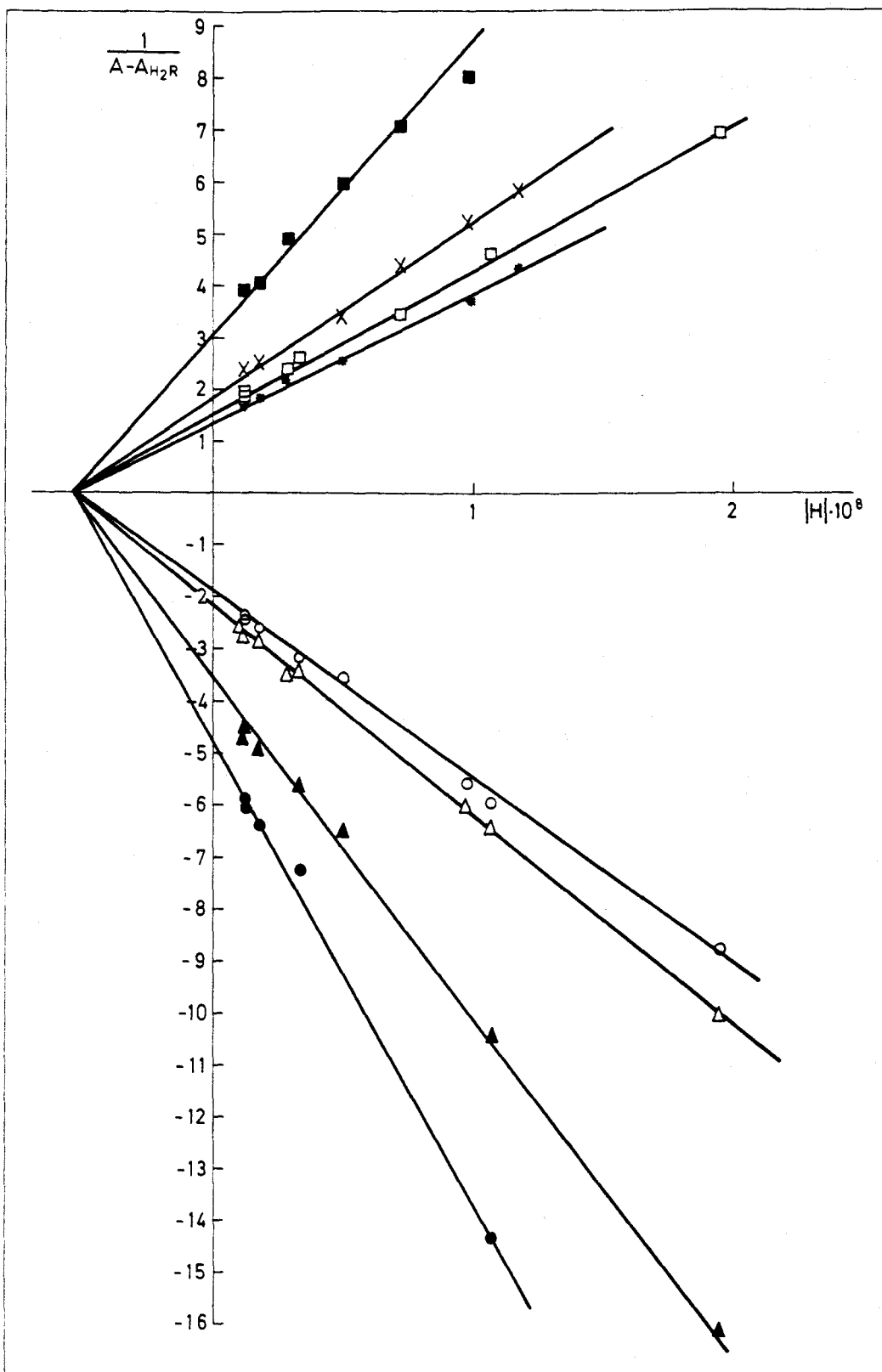


Figura 31.- Determinación de pK_{a3} de DPST por el método de las rectas concurrentes. ● 320 nm; ○ 340 nm; △ 350 nm; ▲ 360 nm; ■ 375 nm; * 390 nm; □ 400 nm; × 410 nm.

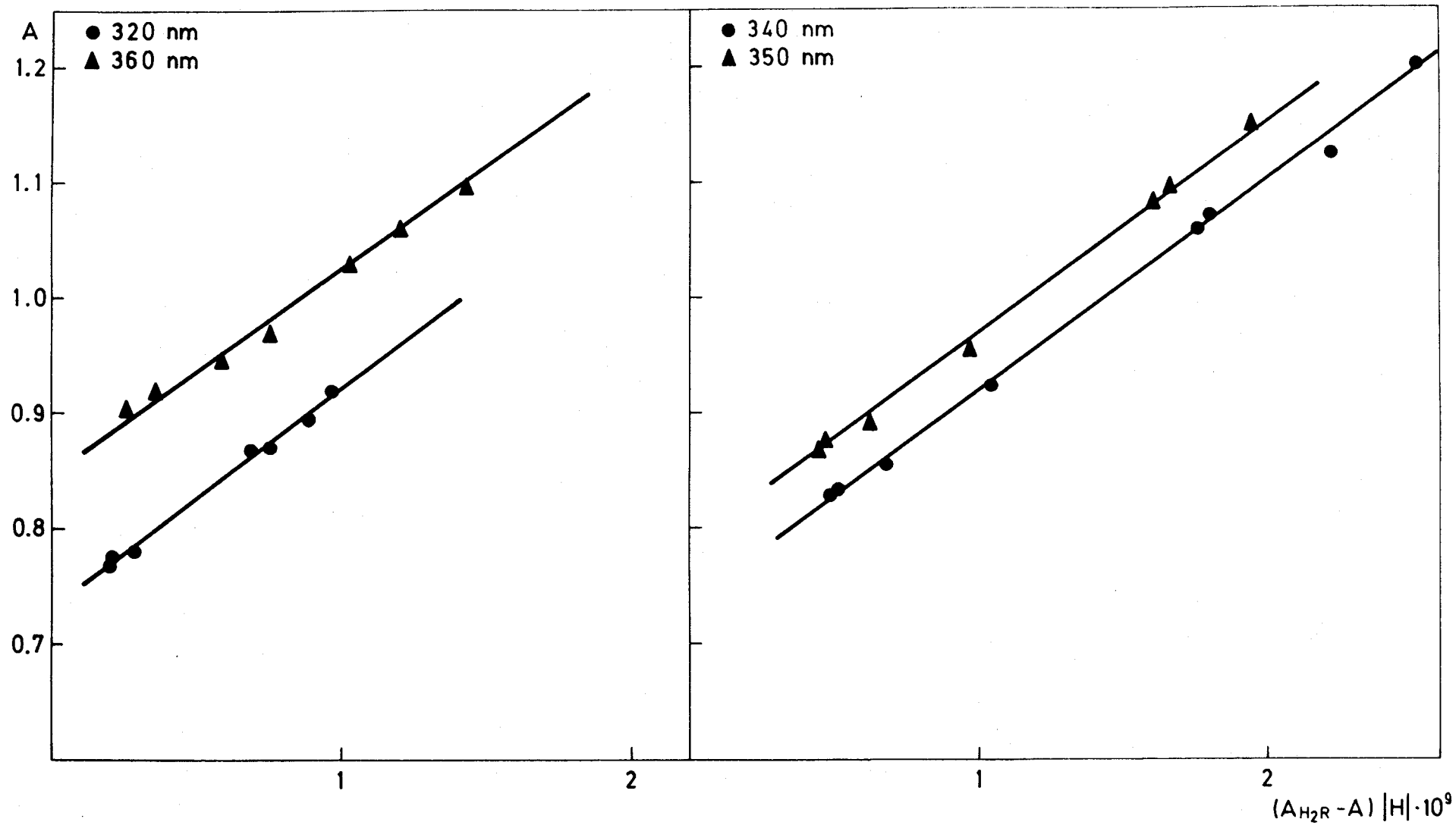


Figura 32.- Determinación de pK_{a3} de DPST por el método de las rectas paralelas.

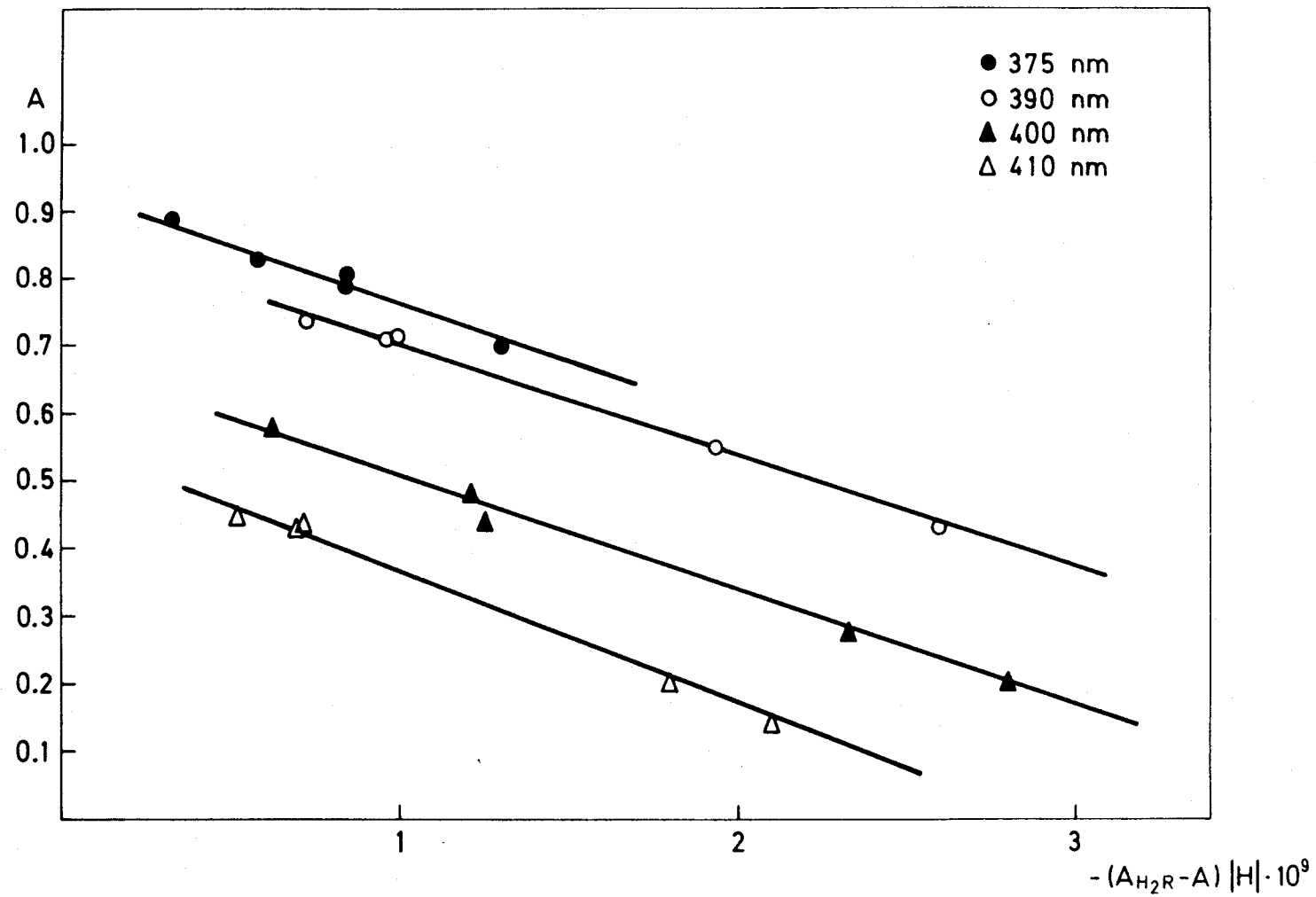


Figura 33.- Determinación de pK_{a3} de DPST por el método de las rectas paralelas (continuación).

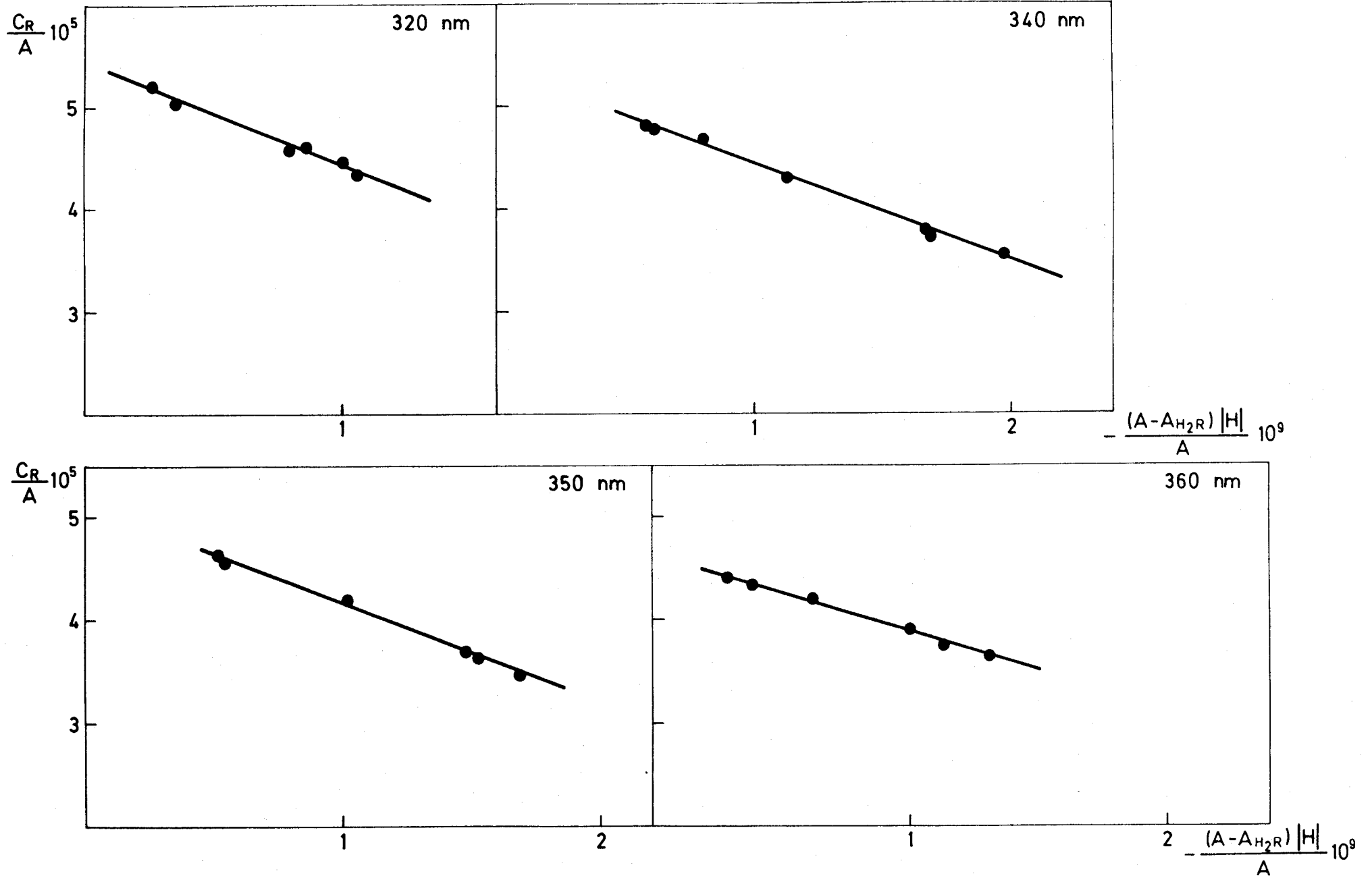


Figura 34.- Determinación de pK_{a3} de DPST por el método de Agren-Sommer.

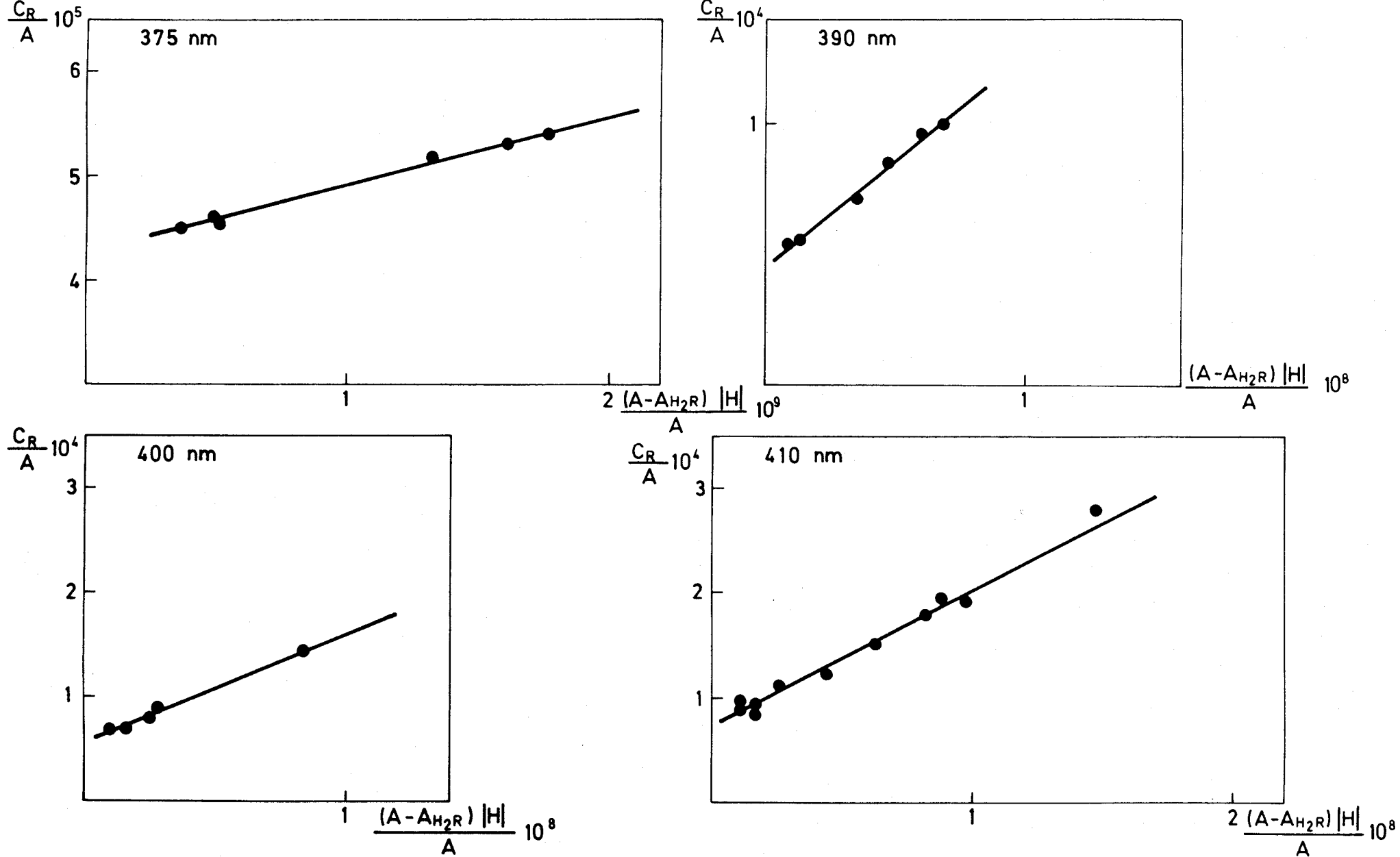


Figura 35.- Determinación de pK_{a3} de DPST por el método de Agren-Sommer (continuación).

Tabla 9 . Evaluación del pK_{a3} y A_{HR}^- del DPST a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = -4,747 - 8,819 \cdot 10^{08} X$	-0,998	5	8,27	0,729
340	$Y = -1,999 - 3,525 \cdot 10^{08} X$	-0,999	8	8,25	0,740
350	$Y = -2,144 - 4,019 \cdot 10^{08} X$	-1,000	8	8,27	0,783
360	$Y = -3,686 - 6,327 \cdot 10^{08} X$	-0,999	7	8,24	0,854
375	$Y = 3,371 + 4,919 \cdot 10^{08} X$	0,996	6	8,16	0,927
390	$Y = 1,434 + 2,429 \cdot 10^{08} X$	0,998	6	8,23	0,862
400	$Y = 1,583 + 2,754 \cdot 10^{08} X$	0,999	7	8,24	0,692
410	$Y = 1,918 + 3,352 \cdot 10^{08} X$	0,998	6	8,24	0,556

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = 0,733 + 1,874 \cdot 10^{08} X$	0,997	7	8,27	0,733
340	$Y = 0,739 + 1,809 \cdot 10^{08} X$	0,998	8	8,26	0,739
350	$Y = 0,778 + 1,894 \cdot 10^{08} X$	0,999	7	8,28	0,778
360	$Y = 0,856 + 1,665 \cdot 10^{08} X$	0,995	7	8,22	0,856
375	$Y = 0,946 + 1,830 \cdot 10^{08} X$	0,996	5	8,26	0,946
390	$Y = 0,869 + 1,662 \cdot 10^{08} X$	0,998	5	8,22	0,869
400	$Y = 0,680 + 1,715 \cdot 10^{08} X$	0,996	5	8,23	0,680
410	$Y = 0,567 + 2,006 \cdot 10^{08} X$	0,998	5	8,30	0,567

Tabla 9 . Continuación.

(C)

$\lambda(\text{nm})$	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = 5,472 \cdot 10^{-05} + 1,038 \cdot 10^{04} X$	0,996	6	8,28	0,731
340	$Y = 5,397 \cdot 10^{-05} + 9,605 \cdot 10^{03} X$	0,997	7	8,25	0,741
350	$Y = 5,113 \cdot 10^{-05} + 9,550 \cdot 10^{03} X$	0,999	6	8,27	0,782
360	$Y = 4,659 \cdot 10^{-05} + 7,731 \cdot 10^{03} X$	0,997	6	8,22	0,859
375	$Y = 4,264 \cdot 10^{-05} + 6,496 \cdot 10^{03} X$	0,996	6	8,18	0,938
390	$Y = 4,562 \cdot 10^{-05} + 8,042 \cdot 10^{03} X$	0,997	6	8,25	0,877
400	$Y = 5,675 \cdot 10^{-05} + 1,046 \cdot 10^{04} X$	0,995	5	8,27	0,705
410	$Y = 7,064 \cdot 10^{-05} + 1,359 \cdot 10^{04} X$	0,995	11	8,28	0,566

Tabla 10 . Valores medios de pK_{a3} y A_{HR}^- obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a3}	s	A_{HR}^-	s
320	8,27	0,01	0,731	0,002
340	8,25	0,01	0,740	0,001
350	8,27	0,01	0,781	0,003
360	8,23	0,01	0,856	0,003
375	8,20	0,05	0,937	0,010
390	8,23	0,02	0,869	0,008
400	8,25	0,02	0,692	0,013
410	8,27	0,03	0,563	0,006

Tabla 11 . Valores medios de pK_{a3} según los distintos métodos empleados.

Método	pK_{a3}	s
Rectas concurrentes	8,24	0,03
Rectas paralelas	8,26	0,03
Agren-Sommer	8,25	0,03

Listado 7 . Método de las rectas concurrentes.

340. 0.74	
13.01 0.599	12.31 0.632
9.772-14 -7.092 1.	4.898-13 -9.259 9.
12.72 0.610	12.36 0.627
1.906-13 -7.692 2.	4.365-13 -8.850 10.
12.69 0.610	-6.276 -6.680 12 -0.998
2.042-13 -7.692 3.	0.581
12.12 0.652	9.396-13 12.027
7.586-13 -11.364 4.	
11.96 0.667	
1.097-12 -13.699 5.	
11.91 0.671	
1.230-12 -14.493 6.	
12.85 0.601	
1.413-13 -7.194 7.	
12.18 0.648	
6.607-13 -10.870 8.	

Listado 7 . Continuación.

360. 0.856		350. 0.781	
13.01 0.603	12.85 0.611	13.01 0.573	12.36 0.617
9.772-14 -3.953 1.	1.413-13 -4.082 9.	9.772-14 -4.803 1.	4.365-13 -6.098 9.
12.18 0.694	-3.573 -3.954 12 -0.999	12.85 0.579	12.31 0.625
6.607-13 -6.173 2.	0.576	1.413-13 -4.951 2.	4.898-13 -6.410 10.
12.12 0.704	9.036-13 12.044	12.72 0.589	-4.256 -4.710 12 -0.999
7.586-13 -6.579 3.		1.906-13 -5.203 3.	0.546
11.89 0.739		12.69 0.591	9.036-13 12.044
1.288-12 -8.547 4.		2.042-13 -5.263 4.	
12.52 0.654		12.18 0.646	
3.020-13 -4.951 5.		6.607-13 -7.407 5.	
12.69 0.624		12.12 0.654	
2.042-13 -4.310 6.		7.586-13 -7.874 6.	
12.72 0.623		11.96 0.675	
1.906-13 -4.292 7.		1.097-12 -9.434 7.	
11.91 0.739		11.91 0.682	
1.230-12 -8.547 8.		1.230-12 -10.101 8.	

Listado 7 . Continuación.

410. 0.563		375. 0.937
12.12 0.726	12.03 0.714	13.01 0.745
7.586-13 6.135 1.	9.333-13 6.623 9.	9.772-14 -5.208 1.
12.25 0.747	3.354 3.583 12 0.999	12.72 0.760
5.623-13 5.435 2.	0.861	1.906-13 -5.650 2.
12.36 0.767	9.360-13 12.029	12.69 0.761
4.365-13 4.902 3.		2.042-13 -5.682 3.
12.69 0.805		12.36 0.791
2.042-13 4.132 4.		4.365-13 -6.849 4.
12.85 0.821		12.31 0.796
1.413-13 3.876 5.		4.898-13 -7.092 5.
13.01 0.833		12.25 0.801
9.772-14 3.704 6.		5.623-13 -7.353 6.
12.59 0.798		12.85 0.749
2.570-13 4.255 7.		1.413-13 -5.319 7.
12.72 0.816		-4.709 -4.801 12 -0.999
1.906-13 3.953 8.		0.725
		9.803-13 12.003

Listado 8 . Método de las rectas paralelas.

350. 0.781		340. 0.74
13.01 0.573	12.18 0.646	12.85 0.601
2.033-14 0.573 1.	8.919-14 0.646 8.	1.963-14 0.601 1.
12.85 0.579	12.31 0.625	12.69 0.610
2.853-14 0.579 2.	7.641-14 0.625 9.	2.654-14 0.610 2.
12.72 0.589	0.549 1.080 12 0.998	12.59 0.609
3.659-14 0.589 3.	0.549	3.367-14 0.609 3.
12.69 0.591	9.256-13 12.034	12.12 0.652
3.879-14 0.591 4.		6.676-14 0.652 4.
12.12 0.654		11.96 0.667
9.634-14 0.654 5.		8.004-14 0.667 5.
11.96 0.675		11.91 0.671
1.162-13 0.675 6.		8.489-14 0.671 6.
11.91 0.682		0.578 1.104 12 0.995
1.218-13 0.682 7.		0.578
		9.058-13 12.043

Listado 8 . Continuación.

375. 0.937		360. 0.856	
12.85 0.749	12.25 0.801	13.01 0.603	12.31 0.667
2.656-14 0.749 1.	7.643-14 0.801 9.	2.472-14 0.603 1.	9.257-14 0.667 9.
12.72 0.760	0.720 1.140 12 0.996	12.85 0.611	11.89 0.739
3.373-14 0.760 2.	0.720	3.461-14 0.611 2.	1.507-13 0.739 10.
12.69 0.761	8.776-13 12.057	12.72 0.623	0.571 1.139 12 0.997
3.594-14 0.761 3.		4.440-14 0.623 3.	0.571
12.36 0.791		12.69 0.624	8.777-13 12.057
6.373-14 0.791 4.		4.737-14 0.624 4.	
11.96 0.843		12.18 0.694	
1.031-13 0.843 5.		1.070-13 0.694 5.	
11.91 0.847		12.12 0.704	
1.107-13 0.847 6.		1.153-13 0.704 6.	
12.31 0.796		11.96 0.732	
6.906-14 0.796 7.		1.360-13 0.732 7.	
13.01 0.745		11.91 0.739	
1.876-14 0.745 8.		1.439-13 0.739 8.	

Listado 8 . Continuación.

410. 0.563	
13.01 0.833	12.59 0.798
-2.639-14 0.833 1.	-6.040-14 0.798 8.
12.85 0.821	12.36 0.767
-3.644-14 0.821 2.	-8.905-14 0.767 9.
12.69 0.805	12.72 0.816
-4.941-14 0.805 3.	-4.821-14 0.816 10.
12.25 0.747	11.93 0.699
-1.035-13 0.747 4.	-1.598-13 0.699 11.
12.12 0.726	0.859 1.034 12 0.997
-1.237-13 0.726 5.	0.859
12.03 0.714	9.671-13 12.015
-1.409-13 0.714 6.	
11.91 0.694	
-1.612-13 0.694 7.	

Listado 9 . Método de Agren-Sommer.

350. 0.781		340. 0.74	
11.91 0.682	13.01 0.573	11.91 0.671	13.01 0.599
-1.786-13 5.865-05 1.	-3.547-14 6.981-05 8.	-1.265-13 5.961-05 1.	-2.300-14 6.678-05 8.
11.96 0.675	7.281-05 7.893 07 1.000	11.96 0.667	6.861-05 7.166 07 0.999
-1.722-13 5.926-05 2.	13735. 0.549	-1.200-13 5.997-05 2.	14575. 0.583
12.12 0.654	9.225-13 12.04	12.12 0.652	9.574-13 12.02
-1.473-13 6.116-05 3.		-1.024-13 6.135-05 3.	
12.69 0.591		12.18 0.648	
-6.564-14 6.768-05 4.		-9.380-14 6.173-05 4.	
12.72 0.589		12.69 0.610	
-6.211-14 6.791-05 5.		-4.351-14 6.557-05 5.	
12.85 0.579		12.72 0.610	
-4.928-14 6.909-05 6.		-4.061-14 6.557-05 6.	
12.18 0.646		12.85 0.601	
-1.381-13 6.192-05 7.		-3.267-14 6.656-05 7.	

Listado 9 . Continuación.

375. 0.937	360. 0.856	
11.91 0.847	11.89 0.739	11.96 0.732
-1.307-13 4.723-05 1.	-2.040-13 5.413-05 1.	-1.857-13 5.465-05 8.
11.96 0.843	12.12 0.704	6.977-05 7.914 07 0.999
-1.223-13 4.745-05 2.	-1.638-13 5.682-05 2.	14333. 0.573
12.31 0.796	12.18 0.694	8.816-13 12.05
-8.676-14 5.025-05 3.	-1.542-13 5.784-05 3.	
12.36 0.791	13.01 0.603	
-8.057-14 5.057-05 4.	-4.100-14 6.634-05 4.	
12.69 0.781	12.72 0.623	
-4.722-14 5.256-05 5.	-7.126-14 6.421-05 5.	
12.72 0.760	12.85 0.611	
-4.438-14 5.263-05 6.	-5.664-14 6.547-05 6.	
12.85 0.749	11.91 0.739	
-3.546-14 5.341-05 7.	-1.948-13 5.413-05 7.	
5.569-05 6.527 07 0.998		
17957. 0.718		
8.533-13 12.07		

Listado 9 . Continuación.

410,
0.563

12.85
0.821

4.439-14
4.872-05
1.

12.69
0.805

6.138-14
4.969-05
2.

12.36
0.767

1.161-13
5.215-05
3.

11.93
0.699

2.286-13
5.723-05
4.

11.91
0.694

2.322-13
5.764-05
5.

12.03
0.714

1.974-13
5.602-05
6.

12.25
0.747

1.385-13
5.355-05
7.

12.59
0.798

7.570-14
5.013-05
8.

13.01
0.833

3.168-14
4.802-05
9.

12.72
0.816

5.908-14
4.902-05
10.

12.12
0.726

1.703-13
5.510-05
11.

4.656-05
4.801 07
0.998

21477,
0.859

9.699-13
12.01

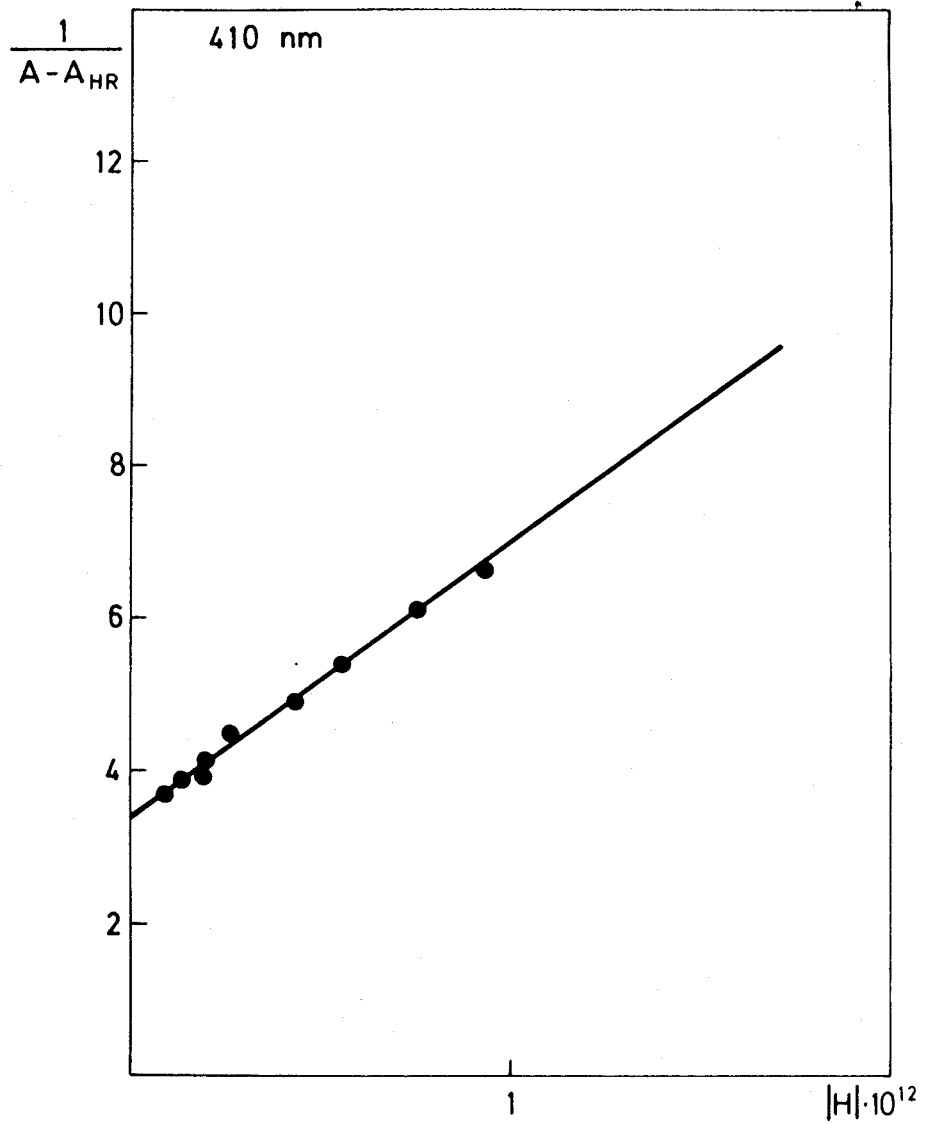
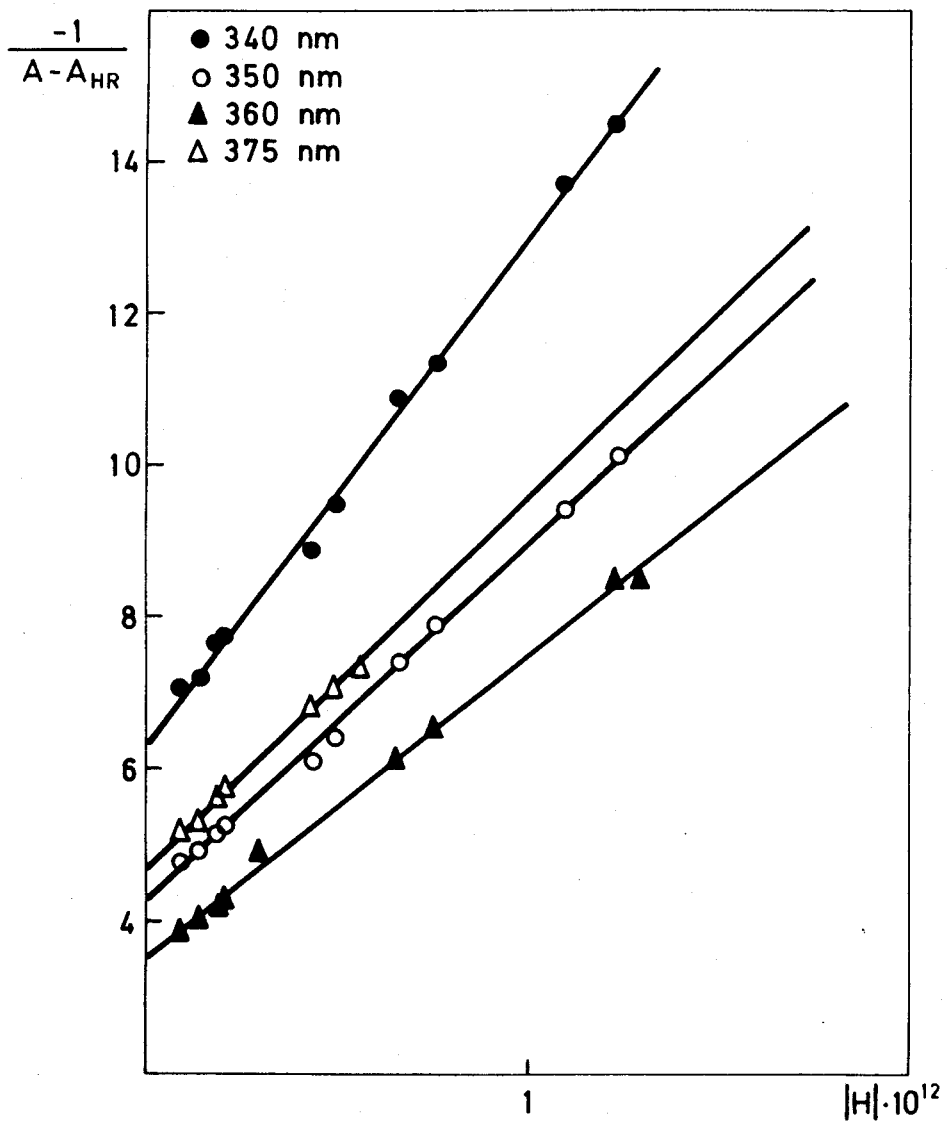


Figura 36.- Determinación de pK_{a4} de DPST por el método de las rectas concurrentes.

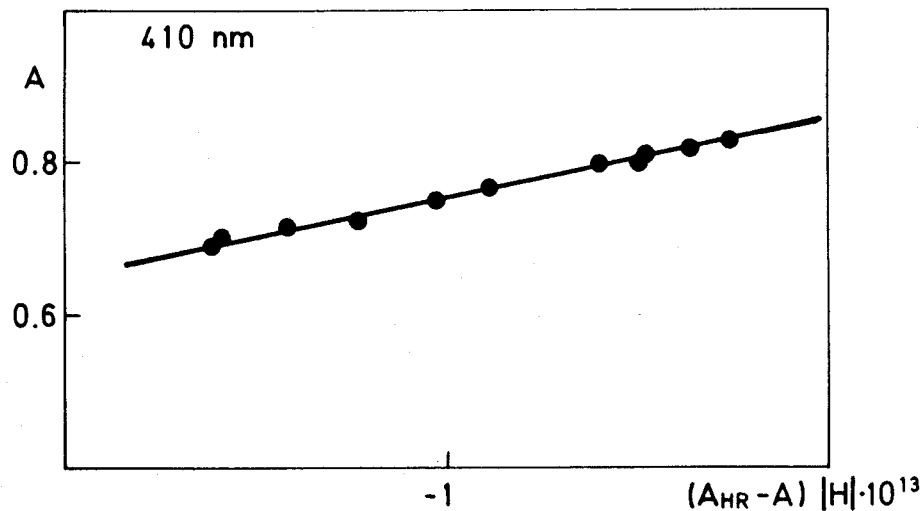
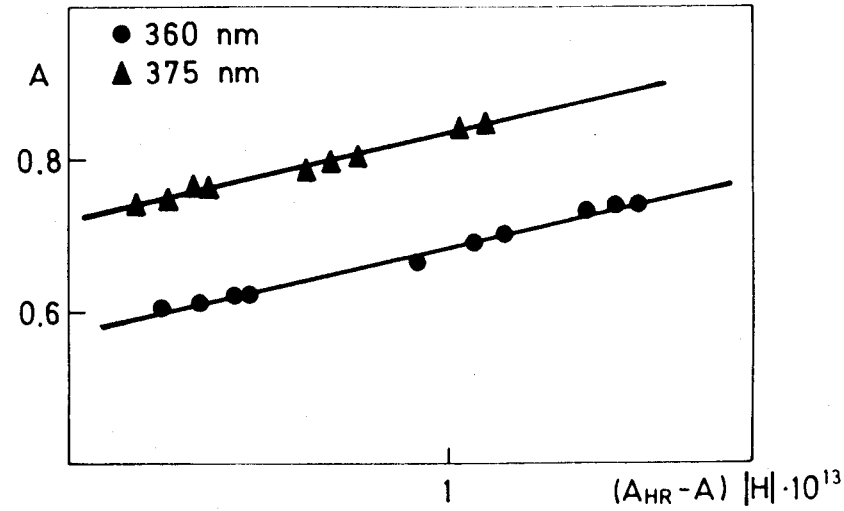
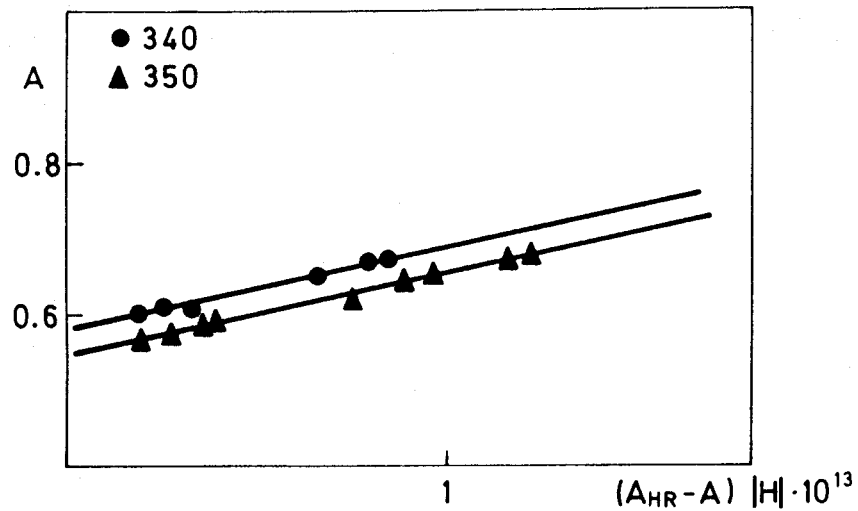


Figura 37.- Determinación de pK_{a4} de DPST por el método de las rectas paralelas.

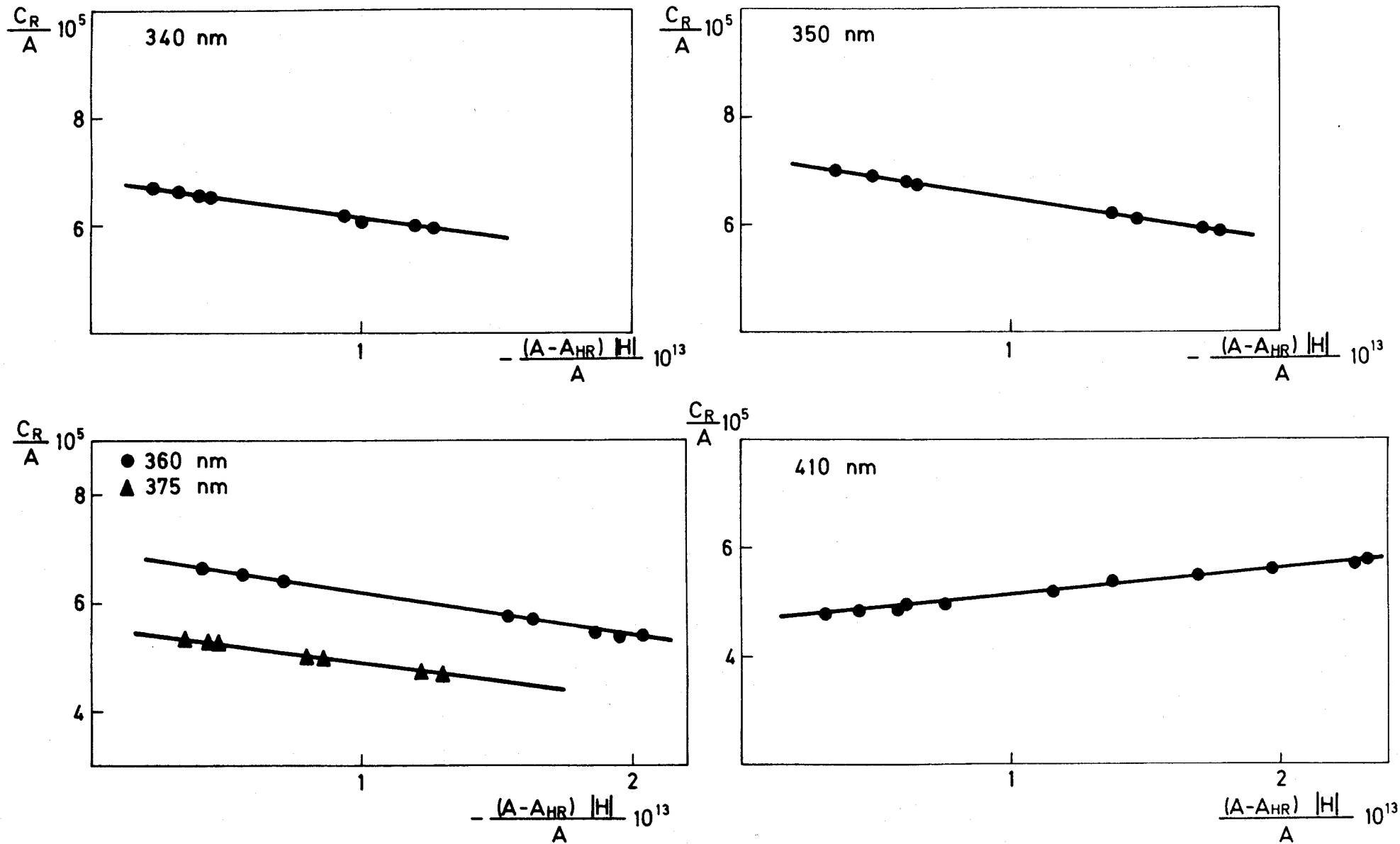


Figura 38.- Determinación de pK_{a4} de DPST por el método de Agren-Sommer.

Tabla 12 . Evaluación del pK_{a4} y A_R^{2-} del DPST a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	A_R^{2-}
340	$Y = -6,276 - 6,680 \cdot 10^{12} X$	-0,998	10	12,03	0,581
350	$Y = -4,256 - 4,710 \cdot 10^{12} X$	-0,999	10	12,04	0,546
360	$Y = -3,573 - 3,954 \cdot 10^{12} X$	-0,999	9	12,04	0,576
375	$Y = -4,709 - 4,801 \cdot 10^{12} X$	-0,999	7	12,01	0,725
410	$Y = 3,354 + 3,583 \cdot 10^{12} X$	0,999	9	12,03	0,861

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	A_R^{2-}
340	$Y = 0,578 + 1,104 \cdot 10^{12} X$	0,995	6	12,04	0,578
350	$Y = 0,549 + 1,080 \cdot 10^{12} X$	0,998	9	12,03	0,549
360	$Y = 0,571 + 1,139 \cdot 10^{12} X$	0,997	10	12,06	0,571
375	$Y = 0,720 + 1,140 \cdot 10^{12} X$	0,996	9	12,06	0,720
410	$Y = 0,859 + 1,034 \cdot 10^{12} X$	0,997	11	12,02	0,859

Tabla 12 . Continuación.

(C)

$\lambda(\text{nm})$	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	A_R^{2-}
340	$Y = 6,861 \cdot 10^{-05} + 7,166 \cdot 10^{07} X$	0,999	8	12,02	0,583
350	$Y = 7,281 \cdot 10^{-05} + 7,893 \cdot 10^{07} X$	1,000	8	12,04	0,549
360	$Y = 6,977 \cdot 10^{-05} + 7,914 \cdot 10^{07} X$	0,999	8	12,05	0,573
375	$Y = 5,569 \cdot 10^{-05} + 6,527 \cdot 10^{07} X$	0,998	7	12,07	0,718
410	$Y = 4,656 \cdot 10^{-05} + 4,801 \cdot 10^{07} X$	0,998	11	12,01	0,859

Tabla 13 . Valores medios de pK_{a4} y A_R^{2-} obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a4}	s	A_R^{2-}	s
340	12,03	0,01	0,581	0,003
350	12,04	0,01	0,548	0,002
360	12,05	0,01	0,573	0,003
375	12,05	0,03	0,721	0,004
410	12,02	0,01	0,860	0,001

Tabla 14 . Valores medios de pK_{a4} según los distintos métodos empleados.

Método	pK_{a4}	s
Rectas concurrentes	12,03	0,01
Rectas paralelas	12,04	0,02
Agren-Sommer	12,04	0,02

Listado 10 . Método de las rectas concurrentes.

Método de las Rectas Concurrentes

A(lim) forma básica conocida

Longitud de onda= 325nm

Reactivo: DPSC

N= 8

A(lim)= 0.92

pH 1= 2.05

A 1= 0.701

X 1= 112.2018454

Y 1=-4.566210046

pH 2= 2.36

A 2= 0.708

X 2= 229.0867653

Y 2=-4.716981132

pH 3= 2.62

A 3= 0.734

X 3= 416.8693835

Y 3=-5.376344086

pH 4= 2.79

A 4= 0.752

X 4= 616.5950019

Y 4=-5.952380952

pH 5= 3.31

A 5= 0.792

X 5= 2041.737945

Y 5=-7.8125

pH 6= 3.8

A 6= 0.857

X 6= 6309.573445

Y 6=-15.87301587

pH 7= 3.96

A 7= 0.88

X 7= 9120.108394

Y 7=-25

pH 8= 4.04

A 8= 0.884

X 8= 10964.78196

Y 8=-27.77777778

A0=-4.120452738

A1=-0.002150604988

CC=-0.9954242788

SR= 0.9861640023

SA0= 0.4692520255

SA1= 8.427993581E-05

pKa= 3.282384288

Ax= 0.6773082223

S=Ka= 0.06214989206

Método de las Rectas Concurrentes

A(lim) forma básica conocida

Longitud de onda= 350nm

Reactivo: DPSC

N= 7

A(lim)= 0.245

pH 1= 2.05

A 1= 1.016

X 1= 112.2018454

Y 1= 1.297016861

pH 2= 2.62

A 2= 0.903

X 2= 416.8693835

Y 2= 1.519756839

pH 3= 2.79

A 3= 0.87

X 3= 616.5950019

Y 3= 1.739130435

pH 4= 3.16

A 4= 0.676

X 4= 1445.439771

Y 4= 2.320185615

pH 5= 3.28

A 5= 0.633

X 5= 1905.460718

Y 5= 2.577319588

pH 6= 3.31

A 6= 0.625

X 6= 2041.737945

Y 6= 2.631578947

pH 7= 4.04

A 7= 0.356

X 7= 10964.78196

Y 7= 9.000000000

A0= 1.243408605

A1= 7.078829766E-04

CC= 0.9998748808

SR= 0.04669225889

SA0= 0.02163977111

SA1= 5.008344269E-06

pKa= 3.2446524

Ax= 1.049240855

S=Ka= 0.009666897907

Método de las Rectas Concurrentes

A(lim) forma básica conocida

Longitud de onda= 320nm

Reactivo: DPSC

N= 5

A(lim)= 0.904

pH 1= 3.16

A 1= 0.703

X 1= 1445.439771

Y 1=-4.975124378

pH 2= 3.28

A 2= 0.726

X 2= 1905.460718

Y 2=-5.617977528

pH 3= 3.31

A 3= 0.731

X 3= 2041.737945

Y 3=-5.780346821

pH 4= 3.84

A 4= 0.876

X 4= 6918.309709

Y 4=-12.82051282

pH 5= 3.96

A 5= 0.841

X 5= 9120.108394

Y 5=-15.87301587

A0=-2.899742147

A1=-0.001426353695

CC=-0.9999738665

SR= 0.04170586849

SA0= 0.03160839859

SA1= 5.953777286E-06

pKa= 3.308132149

Ax= 0.5591417508

S=Ka= 0.006289168933

Listado 10 . Continuación.

Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC

N= 13
 A(lim)= 0.06

PH 1= 2.05 PH 10= 3.84
 A 1= 0.925 A 10= 0.231

X 1= 112.2018454 X 10= 6918.309709
 Y 1= 1.156069364 Y 10= 5.847953716

PH 2= 2.62 PH 11= 3.96
 A 2= 0.757 A 11= 0.196

X 2= 416.8693835 X 11= 9120.108394
 Y 2= 1.43472023 Y 11= 7.352941176

PH 3= 2.79 PH 12= 4.04
 A 3= 0.648 A 12= 0.155

X 3= 616.5950019 X 12= 10964.78106
 Y 3= 1.700680272 Y 12= 10.57631579

PH 4= 3.16 PH 13= 4.41
 A 4= 0.485 A 13= 0.114

X 4= 1445.439771 X 13= 75703.95783
 Y 4= 2.352941176 Y 13= 18.51851852

PH 5= 3.28 A0= 1.307413045
 A 5= 0.439 A1= 6.901806278E-04
 X 5= 1905.460718 CC= 0.9941048412
 Y 5= 2.638522427

PH 6= 3.31 SR= 0.5496307838
 A 6= 0.427 SA0= 0.1954732088
 SA1= 2.269634798E-05

X 6= 2041.737945 pKa= 3.277450049
 Y 6= 2.72479564 Ax= 0.8248692228

PH 7= 3.42 SpKa= 0.07470665516
 A 7= 0.399 *****

X 7= 2630.267992
 Y 7= 2.949852507

PH 8= 3.52
 A 8= 0.36

X 8= 3311.311215
 Y 8= 3.333333333

PH 9= 3.69
 A 9= 0.267

X 9= 4897.788194
 Y 9= 4.830917874

Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC

N= 10
 A(lim)= 0.005

PH 1= 2.62 PH 10= 3.96
 A 1= 0.465 A 10= 0.085

X 1= 416.8693835 X 10= 9120.108394
 Y 1= 2.173913043 Y 10= 12.5

PH 2= 2.79 A0= 1.945092535
 A 2= 0.382 A1= 0.001167081092
 CC= 0.99755675

PH 3= 3.16 SR= 0.2459445031
 A 3= 0.269 SA0= 0.1237361521
 SA1= 2.889694611E-05

X 3= 1445.439771 pKa= 3.221839234
 Y 3= 3.787878788 Ax= 0.519114358

PH 4= 3.28 SpKa= 0.03662003443
 A 4= 0.237 *****

X 4= 1905.460718
 Y 4= 4.310344828

PH 5= 3.31 A0= 0.228
 A 5= 0.228
 X 5= 2041.737945
 Y 5= 4.484304933

PH 6= 3.42
 A 6= 0.211

X 6= 2630.267992
 Y 6= 4.854368932

PH 7= 3.52
 A 7= 0.186

X 7= 3311.311215
 Y 7= 5.524861878

PH 8= 3.69
 A 8= 0.128

X 8= 4897.788194
 Y 8= 8.130081301

PH 9= 3.84
 A 9= 0.106

X 9= 6918.309709
 Y 9= 9.900990099

Listado 11 . Método de las rectas paralelas.

Método de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma básica conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC

N= 6
 A(lim)= 0.904

pH 1= 3.16
 A 1= 0.703

X 1= 290.5333939
 Y 1= 0.703

pH 2= 3.28
 A 2= 0.726

X 2= 339.1720078
 Y 2= 0.726

pH 3= 3.31
 A 3= 0.731

X 3= 353.2206644
 Y 3= 0.731

pH 4= 3.84
 A 4= 0.826

X 4= 539.6281573
 Y 4= 0.826

pH 5= 3.96
 A 5= 0.841

X 5= 574.5668288
 Y 5= 0.841

pH 6= 4.04
 A 6= 0.849

X 6= 603.0630079
 Y 6= 0.849

A0= 0.5626421542
 A1= 4.815031293E-04
 CC= 0.9992064885

SR= 0.00294316783
 SA0= 0.004482811368
 SA1= 9.596642639E-06

pKa= 3.317400886
 Ax= 0.5626421542

SpKa= 0.008655746324

Método de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma básica conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC

N= 5
 A(lim)= 0.92

pH 1= 2.05
 A 1= 0.701

X 1= 24.57220415
 Y 1= 0.701

pH 2= 2.62
 A 2= 0.734

X 2= 77.53770533
 Y 2= 0.734

pH 3= 2.79
 A 3= 0.752

X 3= 103.5879603
 Y 3= 0.752

pH 4= 3.84
 A 4= 0.869

X 4= 352.8337952
 Y 4= 0.869

pH 5= 3.96
 A 5= 0.88

X 5= 364.8043357
 Y 5= 0.88

A0= 0.6937679952
 A1= 5.059480227E-04
 CC= 0.9985909809

SR= 0.005015911482
 SA0= 0.003639958259
 SA1= 1.552308532E-05

pKa= 3.295894097
 Ax= 0.6937679952

SpKa= 0.01332466972

Método de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma básica conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC

N= 6
 A(lim)= 0.245

pH 1= 2.05
 A 1= 1.016

X 1=-86.50762283
 Y 1= 1.016

pH 2= 2.62
 A 2= 0.903

X 2=-274.3000543
 Y 2= 0.903

pH 3= 2.79
 A 3= 0.82

X 3=-354.5421261
 Y 3= 0.82

pH 4= 3.16
 A 4= 0.676

X 4=-622.9845412
 Y 4= 0.676

pH 5= 3.28
 A 5= 0.633

X 5=-739.3187586
 Y 5= 0.633

pH 6= 4.04
 A 6= 0.356

X 6=-1217.090798
 Y 6= 0.356

A0= 1.050335348
 A1= 5.760727222E-04
 CC= 0.997434475

SR= 0.01866478367
 SA0= 0.01367192662
 SA1= 2.067223035E-05

pKa= 3.239522689
 Ax= 1.050335348

SpKa= 0.01558455247

Listado 11 . Continuación.

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma basica conocida
Longitud de onda= 360nm
Reactivo: DPSC

N= 5
A(lim)= 0.06

PH 1= 2.79
A 1= 0.648

X 1=-362.5578611
Y 1= 0.648

PH 2= 3.16
A 2= 0.485

X 2=-614.3119026
Y 2= 0.485

PH 3= 3.28
A 3= 0.439

X 3=-722.1696121
Y 3= 0.439

PH 4= 3.31
A 4= 0.427

X 4=-749.3178257
Y 4= 0.427

PH 5= 3.69
A 5= 0.267

X 5=-1013.842156
Y 5= 0.267

A0= 0.8533923435
A1= 5.779452627E-04
CC= 0.9983269921

SR= 0.009112735124
SA0= 0.01398869172
SA1= 1.93257138E-05

PKa= 3.238113292
Ax= 0.8533923435

SPKa= 0.01452222451

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma basica conocida
Longitud de onda= 370nm
Reactivo: DPSC

N= 6
A(lim)= 0.005

PH 1= 2.79
A 1= 0.382

X 1=-232.4563157
Y 1= 0.382

PH 2= 3.16
A 2= 0.269

X 2=-381.5960995
Y 2= 0.269

PH 3= 3.28
A 3= 0.237

X 3=-442.0668866
Y 3= 0.237

PH 4= 3.31
A 4= 0.228

X 4=-455.3075617
Y 4= 0.228

PH 5= 3.84
A 5= 0.106

X 5=-698.7492806
Y 5= 0.106

PH 6= 3.96
A 6= 0.085

X 6=-729.6086715
Y 6= 0.085

A0= 0.4976670693
A1= 5.711310592E-04
CC= 0.9946840591

SR= 0.0126317148
SA0= 0.0153753816
SA1= 2.9562949E-05

PKa= 3.243264221
Ax= 0.4976670693

SPKa= 0.02247999896

Listado 12 . Método de Agren-Sommer.

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 6
 A(lim)= 0.904

PH 1= 3.16
 A 1= 0.703

X 1=-413.2765205
 Y 1= 5.689900427E-05

PH 2= 3.28
 A 2= 0.726

X 2=-467.1790741
 Y 2= 5.509641873E-05

PH 3= 3.31
 A 3= 0.731

X 3=-483.2020033
 Y 3= 5.471956224E-05

PH 4= 3.84
 A 4= 0.826

X 4=-653.3028539
 Y 4= 4.842615012E-05

PH 5= 3.96
 A 5= 0.841

X 5=-683.1948024
 Y 5= 4.756242568E-05

PH 6= 4.04
 A 6= 0.849

X 6=-710.321564
 Y 6= 4.711425206E-05

A0= 7.110098381E-05
 A1= 3.424391836E-08
 CC= 0.9986721087

SR= 2.530712966E-07
 SA0= 5.125697595E-07
 SA1= 8.832478358E-10

pKa= 3.317292157
 Ax= 0.56261628

SrKa= 0.008159541606

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 5
 A(lim)= 0.92

PH 1= 2.62
 A 1= 0.734

X 1=-105.6372007
 Y 1= 5.449591281E-05

PH 2= 2.79
 A 2= 0.752

X 2=-137.7499472
 Y 2= 5.319148936E-05

PH 3= 3.84
 A 3= 0.869

X 3=-406.0227793
 Y 3= 4.602991945E-05

PH 4= 3.96
 A 4= 0.88

X 4=-414.5503815
 Y 4= 4.545454545E-05

PH 5= 4.04
 A 5= 0.884

X 5=-446.5295821
 Y 5= 4.524886878E-05

A0= 5.717841422E-05
 A1= 2.745555299E-08
 CC= 0.9981012878

SR= 3.243088523E-07
 SA0= 3.291883777E-07
 SA1= 9.782126371E-10

pKa= 3.318601911
 Ax= 0.6996014967

SrKa= 0.01327467503

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 5
 A(lim)= 0.245

PH 1= 2.05
 A 1= 1.016

X 1= 85.14529806
 Y 1= 3.937007874E-05

PH 2= 2.62
 A 2= 0.903

X 2= 303.7652872
 Y 2= 4.429678848E-05

PH 3= 3.31
 A 3= 0.625

X 3= 1241.37667
 Y 3= 6.4E-05

PH 4= 3.42
 A 4= 0.595

X 4= 1547.216466
 Y 4= 6.722689076E-05

PH 5= 3.69
 A 5= 0.47

X 5= 2344.685837
 Y 5= 8.510638298E-05

A0= 3.796731675E-05
 A1= 1.994925311E-08
 CC= 0.9983641022

SR= 1.222173256E-06
 SA0= 9.107491522E-07
 SA1= 6.596179326E-10

pKa= 3.279483265
 Ax= 1.053547512

SrKa= 0.0235384741

Listado 12 . Continuación.

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 7
 A(lim)= 0.06

PH 1= 2.79
 A 1= 0.648

X 1= 559.5028721
 Y 1= 6.172839506E-05

PH 2= 3.16
 A 2= 0.485

X 2= 1266.62248
 Y 2= 8.24742268E-05

PH 3= 3.28
 A 3= 0.439

X 3= 1645.033285
 Y 3= 9.111617312E-05

PH 4= 3.31
 A 4= 0.427

X 4= 1754.842683
 Y 4= 9.367681499E-05

PH 5= 3.42
 A 5= 0.399

X 5= 2234.738971
 Y 5= 1.002506266E-04

PH 6= 3.84
 A 6= 0.231

X 6= 5121.346148
 Y 6= 1.731601732E-04

PH 7= 4.41
 A 7= 0.114

X 7= 12175.55897
 Y 7= 3.50877193E-04

A0= 4.86683019E-05
 A1= 2.474409336E-08
 CC= 0.9997386197

SR= 2.525613221E-06
 SA0= 1.308553733E-06
 SA1= 2.530597544E-10

pKa= 3.293774648
 Ax= 0.8218925921

SpKa= 0.01506739893

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma basica conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 6
 A(lim)= 0.005

PH 1= 2.79
 A 1= 0.382

X 1= 608.5243867
 Y 1= 1.047120419E-04

PH 2= 3.16
 A 2= 0.269

X 2= 1418.572861
 Y 2= 1.486988848E-04

PH 3= 3.28
 A 3= 0.237

X 3= 1865.261125
 Y 3= 1.687263713E-04

PH 4= 3.31
 A 4= 0.228

X 4= 1996.96249
 Y 4= 1.754385965E-04

PH 5= 3.69
 A 5= 0.128

X 5= 4706.468342
 Y 5= 3.125E-04

PH 6= 3.84
 A 6= 0.106

X 6= 6591.974346
 Y 6= 3.273584906E-04

A0= 8.237872226E-05
 A1= 4.614981036E-08
 CC= 0.9974404948

SR= 8.469715303E-06
 SA0= 5.865909064E-06
 SA1= 1.654123716E-09

pKa= 3.251645131
 Ax= 0.4855624775

SpKa= 0.04445614587

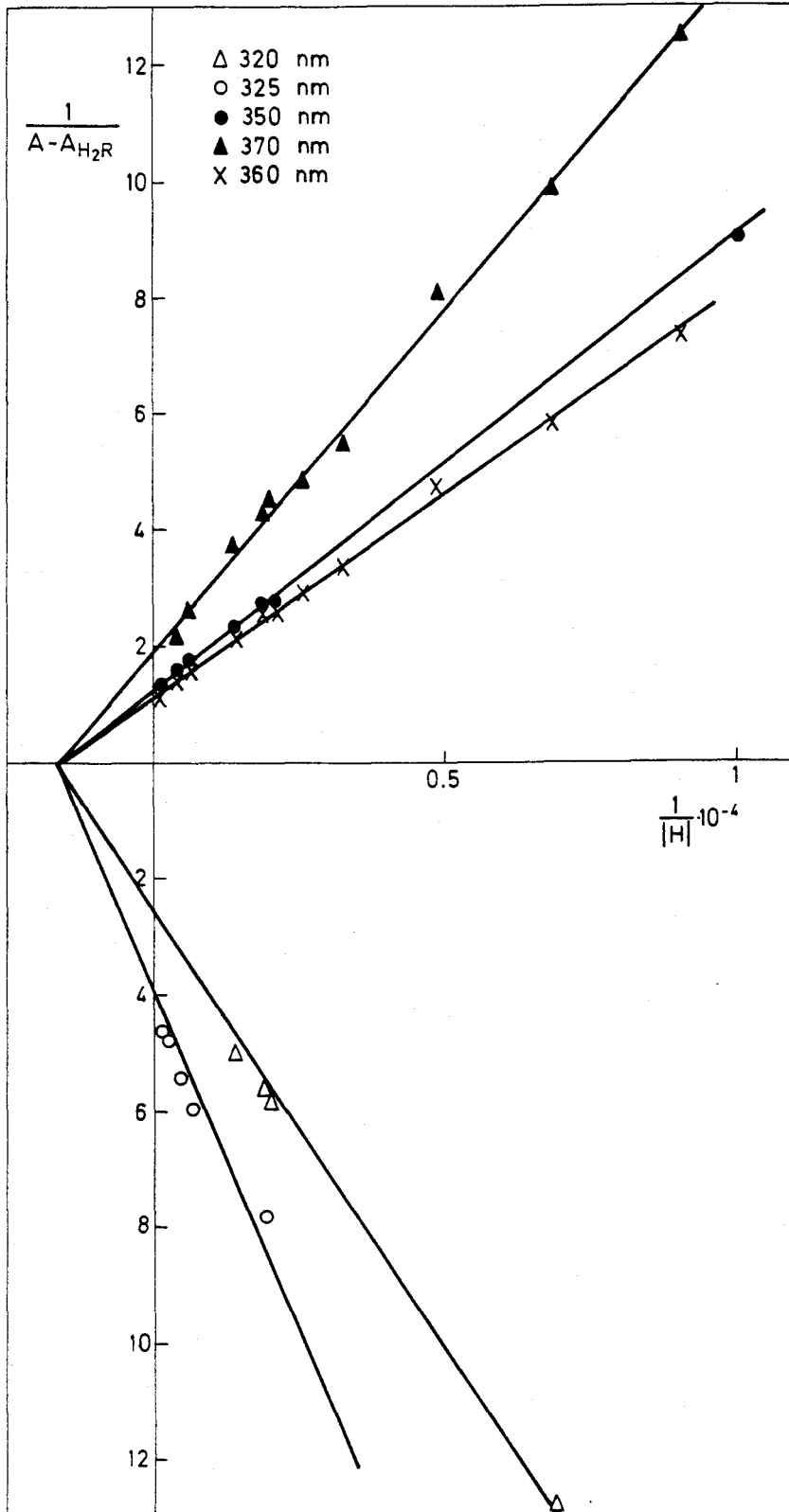


Figura 39.- Determinación de pK_{a2} de DPSC por el método de las rectas concurrentes.

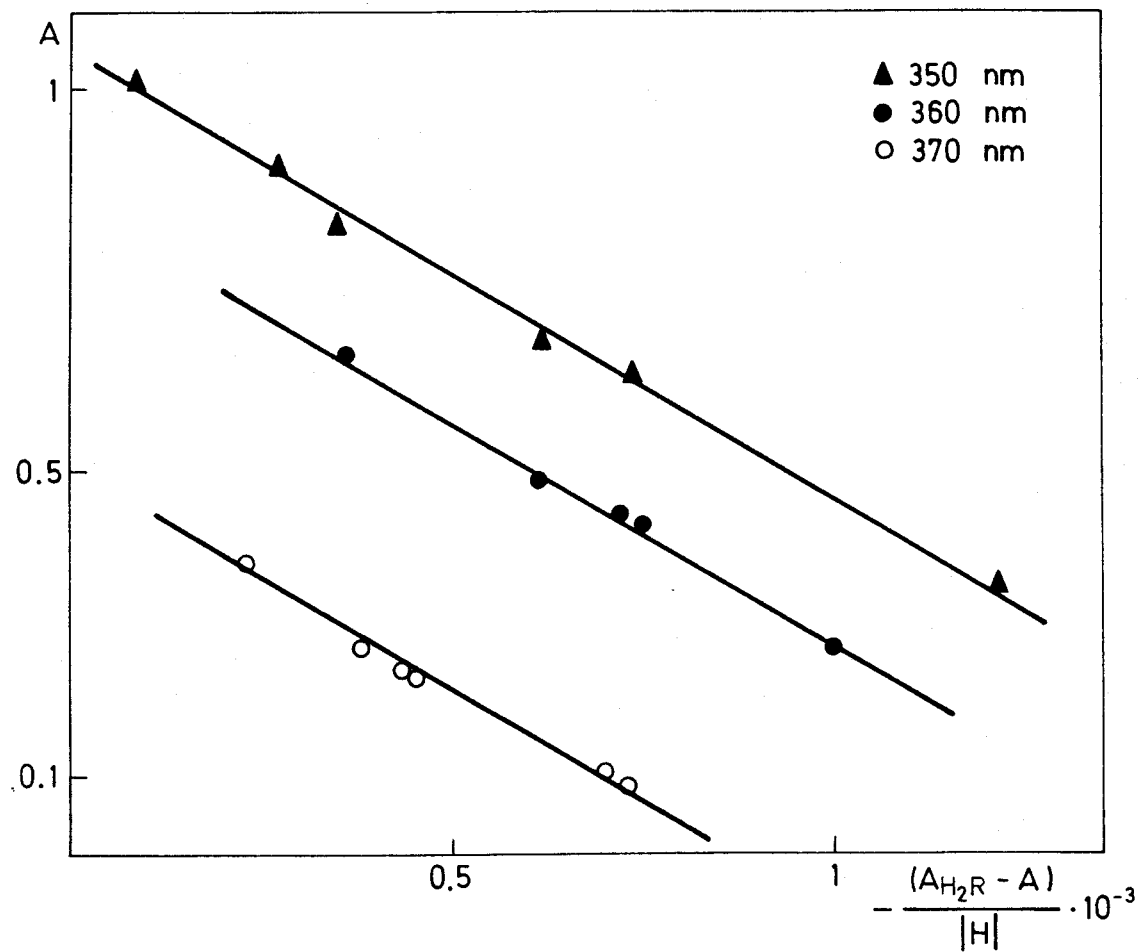
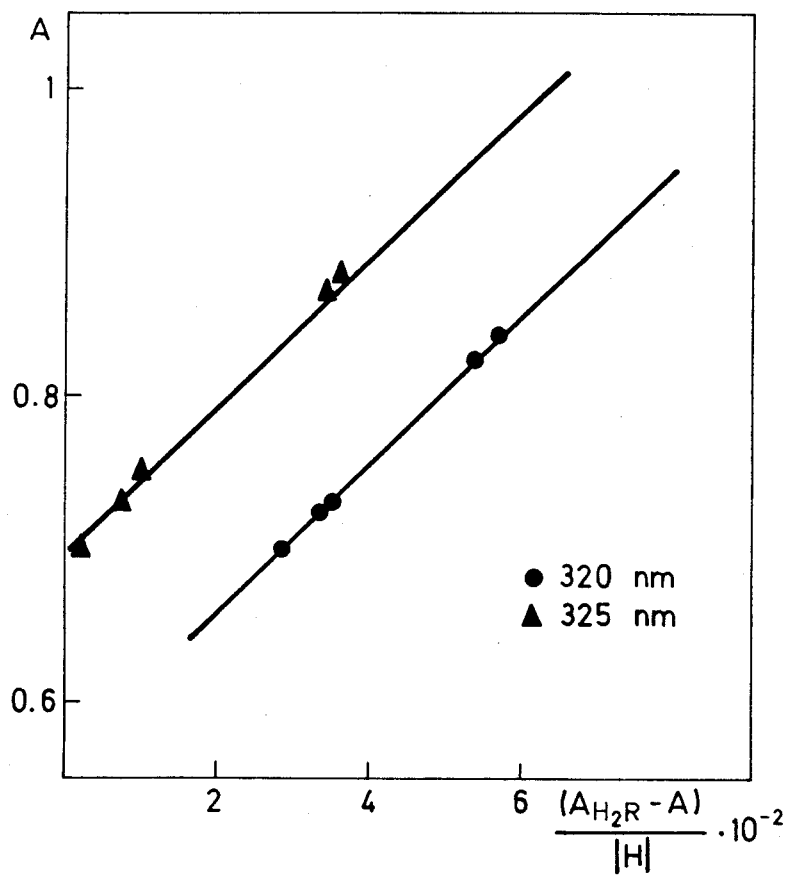


Figura 40.- Determinación de pK_{a2} de DPSC por el método de las rectas paralelas.

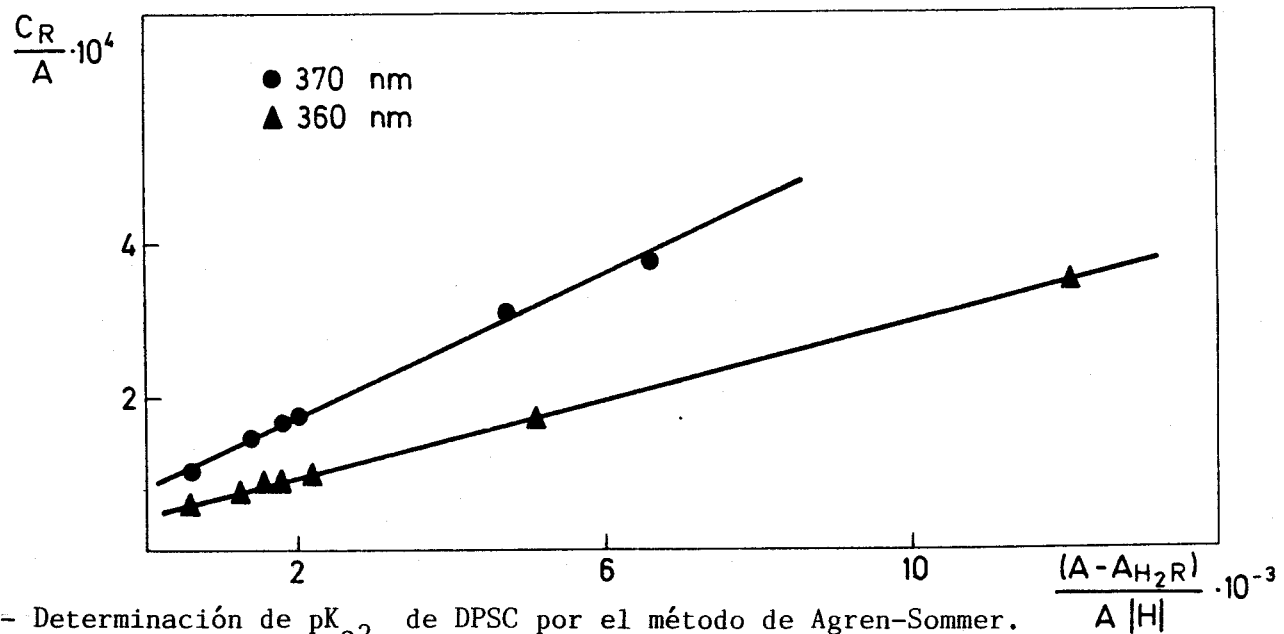
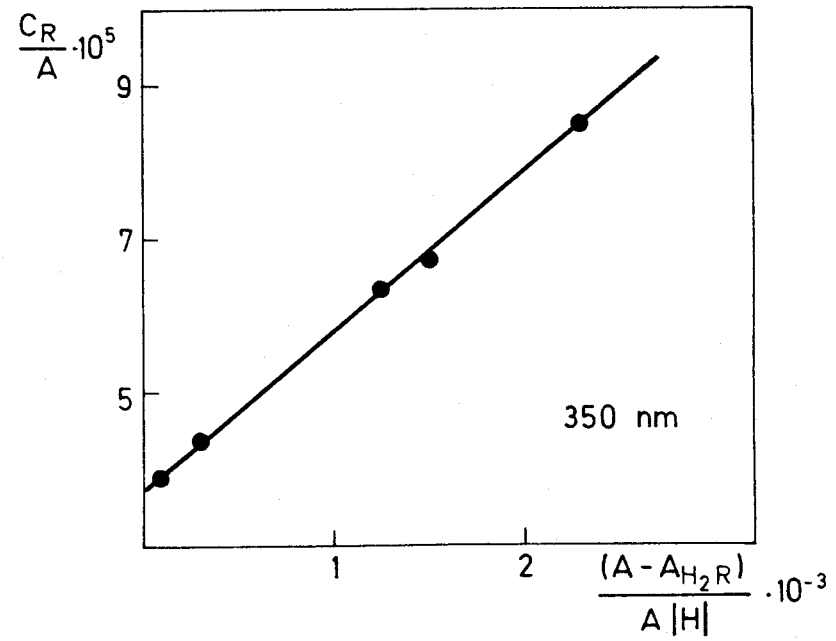
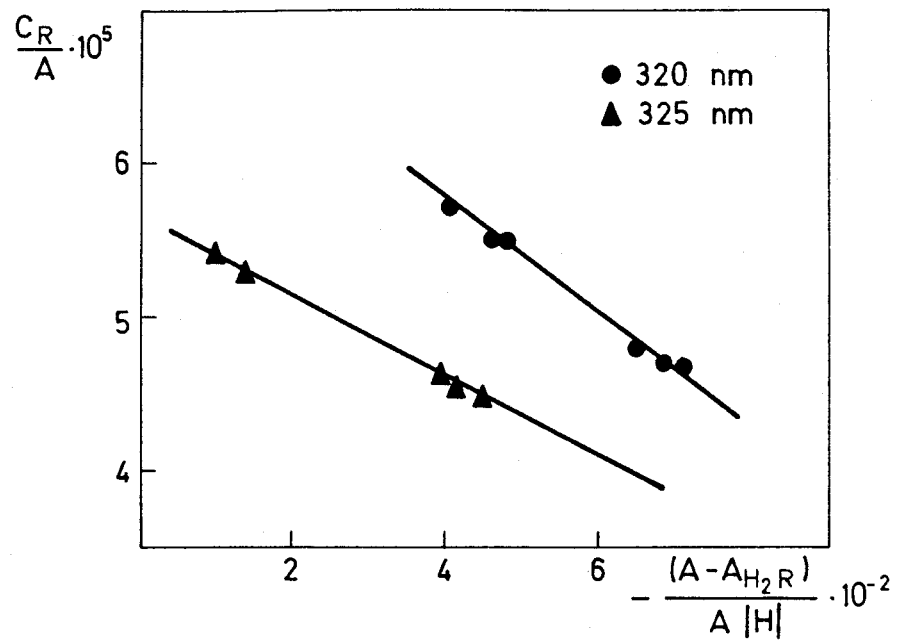


Figura 41.- Determinación de pK_{a2} de DPSC por el método de Agren-Sommer.

Tabla 15 . Evaluación del pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ del DPSC a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a2}	spK_{a2}	$A_{H_3R}^+$
320	$Y = -2,899 - 1,426 \cdot 10^{-03} X$	-0,999	5	3,31	0,01	0,559
325	$Y = -4,120 - 2,151 \cdot 10^{-03} X$	-0,995	8	3,28	0,06	0,677
350	$Y = 1,243 + 7,079 \cdot 10^{-04} X$	0,999	7	3,24	0,01	1,049
360	$Y = 1,307 + 6,902 \cdot 10^{-04} X$	0,994	13	3,28	0,07	0,825
370	$Y = 1,945 + 1,167 \cdot 10^{-03} X$	0,997	10	3,22	0,04	0,519

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a2}	spK_{a2}	$A_{H_3R}^+$
320	$Y = 0,563 + 4,815 \cdot 10^{-04} X$	0,999	6	3,32	0,01	0,563
325	$Y = 0,694 + 5,059 \cdot 10^{-04} X$	0,998	5	3,29	0,01	0,694
350	$Y = 1,050 + 5,761 \cdot 10^{-04} X$	0,997	6	3,24	0,01	1,050
360	$Y = 0,853 + 5,779 \cdot 10^{-04} X$	0,998	5	3,24	0,01	0,853
370	$Y = 0,498 + 5,711 \cdot 10^{-04} X$	0,995	6	3,24	0,02	0,498

Tabla 15 . Continuación.

(C)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a2}	spK_{a2}	$A_{H_3R}^+$
320	$Y = 7,110 \cdot 10^{-05} + 3,424 \cdot 10^{-08} X$	0,999	6	3,32	0,01	0,563
325	$Y = 5,718 \cdot 10^{-05} + 2,745 \cdot 10^{-08} X$	0,998	5	3,32	0,01	0,699
350	$Y = 3,797 \cdot 10^{-05} + 1,995 \cdot 10^{-08} X$	0,998	5	3,28	0,02	1,053
360	$Y = 4,867 \cdot 10^{-05} + 2,474 \cdot 10^{-08} X$	0,999	7	3,29	0,01	0,822
370	$Y = 8,238 \cdot 10^{-05} + 4,615 \cdot 10^{-08} X$	0,997	6	3,25	0,04	0,486

Tabla 16 . Valores medios de pK_{a2} y $A_{H_3R}^+$ obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a2}	s	$A_{H_3R}^+$	s
320	3,32	0,01	0,561	0,002
325	3,30	0,02	0,690	0,011
350	3,25	0,02	1,051	0,002
360	3,27	0,03	0,833	0,017
370	3,24	0,01	0,501	0,017

Tabla 17 . Valores medios de pK_{a2} según los distintos métodos empleados.

Método	pK_{a2}	s
Rectas concurrentes	3,27	0,03
Rectas paralelas	3,27	0,04
Agren-Sommer	3,29	0,03

Listado 13 . Método de las rectas concurrentes.

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC

N= 5
 A(lim)= 0.904

PH 1= 9.52
 A 1= 0.837

X 1= 3.01995172E-10
 Y 1=-14.92537313

PH 2= 9.68
 A 2= 0.826

X 2= 2.089296131E-10
 Y 2=-12.82051282

PH 3= 9.8
 A 3= 0.814

X 3= 1.584893192E-10
 Y 3=-11.11111111

PH 4= 9.9
 A 4= 0.8

X 4= 1.258925412E-10
 Y 4=-9.615384615

PH 5= 10.09
 A 5= 0.794

X 5= 8.128305162E-11
 Y 5=-9.090909091

A0=-6.605839249
 A1=-2.798811645E10
 CC=-0.9898206999

SR= 0.3939193978
 SA0= 0.4437950716
 SA1= 2323391764

pKa= 9.627045671
 Ax= 0.7526187807

SpKa= 0.06389050362

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.92

PH 1= 9.52
 A 1= 0.849

X 1= 3.01995172E-10
 Y 1=-14.08450704

PH 2= 9.68
 A 2= 0.936

X 2= 2.089296131E-10
 Y 2=-11.9047619

PH 3= 9.8
 A 3= 0.924

X 3= 1.584893192E-10
 Y 3=-10.41666667

PH 4= 10.09
 A 4= 0.804

X 4= 8.128305162E-11
 Y 4=-8.620689655

A0=-6.566850719
 A1=-2.498906815E10
 CC=-0.9991509195

SR= 0.1167883153
 SA0= 0.1486896103
 SA1= 728620170.6

pKa= 9.580392918
 Ax= 0.7677200042

SpKa= 0.02204725721

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC

N= 5
 A(lim)= 0.245

PH 1= 9.43
 A 1= 0.287

X 1= 3.715352791E-10
 Y 1= 23.80952381

PH 2= 9.52
 A 2= 0.29

X 2= 3.01995172E-10
 Y 2= 22.22222222

PH 3= 9.68
 A 3= 0.301

X 3= 2.089296131E-10
 Y 3= 17.85714286

PH 4= 9.8
 A 4= 0.312

X 4= 1.584893192E-10
 Y 4= 14.92537313

PH 5= 10.09
 A 5= 0.323

X 5= 8.128305162E-11
 Y 5= 12.82051282

A0= 9.268080097
 A1= 4.036095818E10
 CC= 0.9917392643

SR= 0.6921204085
 SA0= 0.7439109105
 SA1= 3013900696

pKa= 9.638971689
 Ax= 0.3528972117

SpKa= 0.06574843878

Listado 13 . Continuación.

Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC

N= 5
 A(lim)= 0.06

PH 1= 9.43
 A 1= 0.122

X 1= 3.715352291E-10
 Y 1= 16.12903226

PH 2= 9.52
 A 2= 0.127

X 2= 3.01995172E-10
 Y 2= 14.92537313

PH 3= 9.68
 A 3= 0.145

X 3= 2.089296131E-10
 Y 3= 11.76470588

PH 4= 9.8
 A 4= 0.162

X 4= 1.584893192E-10
 Y 4= 9.803921569

PH 5= 10.09
 A 5= 0.185

X 5= 8.128305162E-11
 Y 5= 8

A0= 5.504971214
 A1= 2.949315776E10
 CC= 0.9942172253

SR= 0.4223635662
 SA0= 0.4539685021
 SA1= 1839220215

pKa= 9.728966221
 Ax= 0.2416539926

SpKa= 0.06148300821

Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.005

PH 1= 9.43
 A 1= 0.079

X 1= 3.715352291E-10
 Y 1= 13.51351351

PH 2= 9.68
 A 2= 0.104

X 2= 2.089296131E-10
 Y 2= 10.1010101

PH 3= 9.8
 A 3= 0.12

X 3= 1.584893192E-10
 Y 3= 8.695652174

PH 4= 10.09
 A 4= 0.149

X 4= 8.128305162E-11
 Y 4= 6.944444444

A0= 5.16881169
 A1= 2.265121999E10
 CC= 0.9988554538

SR= 0.1630945916
 SA0= 0.1771595641
 SA1= 766975172.3

pKa= 3.641700896
 Ax= 0.1994680658

SpKa= 0.02874836547

Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 390nm
 Reactivo: DPSC

N= 3
 A(lim)= 0

PH 1= 9.43
 A 1= 0.045

X 1= 3.715352291E-10
 Y 1= 22.22222222

PH 2= 9.68
 A 2= 0.062

X 2= 2.089296131E-10
 Y 2= 16.12903226

PH 3= 10.09
 A 3= 0.084

X 3= 8.128305162E-11
 Y 3= 11.9047619

A0= 8.892040828
 A1= 3.563274492E10
 CC= 0.9993953483

SR= 0.2550480098
 SA0= 0.3105810545
 SA1= 1239692436

pKa= 9.602847831
 Ax= 0.1124601224

SpKa= 0.02935969252

Listado 14 . Método de las rectas paralelas.

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.904

pH 1= 9.52
 A 1= 0.837

X 1= 2.023367653E-11
 Y 1= 0.837

pH 2= 9.68
 A 2= 0.826

X 2= 1.629650982E-11
 Y 2= 0.826

pH 3= 9.8
 A 3= 0.814

X 3= 1.426403873E-11
 Y 3= 0.814

pH 4= 10.09
 A 4= 0.794

X 4= 8.941135678E-12
 Y 4= 0.794

A0= 0.7596188593
 A1= 3892578195
 CC= 0.9940484912

SR= 0.002456255223
 SA0= 0.004669131385
 SA1= 301645031.1

pKa= 9.590237346
 Ax= 0.7596188593

SpKa= 0.0336544999

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.92

pH 1= 9.52
 A 1= 0.849

X 1= 2.144165721E-11
 Y 1= 0.849

pH 2= 9.68
 A 2= 0.836

X 2= 1.75500875E-11
 Y 2= 0.836

pH 3= 9.8
 A 3= 0.824

X 3= 1.521497465E-11
 Y 3= 0.824

pH 4= 10.09
 A 4= 0.804

X 4= 9.428833988E-12
 Y 4= 0.804

A0= 0.7678677116
 A1= 3795506458
 CC= 0.9976692457

SR= 0.001597897285
 SA0= 0.003027556769
 SA1= 183560058.4

pKa= 9.579269735
 Ax= 0.7678677116

SpKa= 0.02100355285

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.245

pH 1= 9.43
 A 1= 0.287

X 1=-1.560447962E-11
 Y 1= 0.287

pH 2= 9.52
 A 2= 0.29

X 2=-1.358978274E-11
 Y 2= 0.29

pH 3= 9.68
 A 3= 0.301

X 3=-1.170005833E-11
 Y 3= 0.301

pH 4= 10.09
 A 4= 0.323

X 4=-6.340078026E-12
 Y 4= 0.323

A0= 0.3482430421
 A1= 4064244990
 CC= 0.9910859478

SR= 0.002662398299
 SA0= 0.004752046778
 SA1= 386310179.5

pKa= 9.608979879
 Ax= 0.3482430421

SpKa= 0.04128008514

Listado 14 . Continuación.

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 360nm
Reactivo: DPSC

N= 5
A(lim)= 0.06

PH 1= 9.43
A 1= 0.122

X 1=-2.30351842E-11
Y 1= 0.122

PH 2= 9.52
A 2= 0.127

X 2=-2.023367653E-11
Y 2= 0.127

PH 3= 9.68
A 3= 0.145

X 3=-1.775901711E-11
Y 3= 0.145

PH 4= 9.8
A 4= 0.162

X 4=-1.616591056E-11
Y 4= 0.162

PH 5= 10.09
A 5= 0.185

X 5=-1.016038145E-11
Y 5= 0.185

A0= 0.2398730234
A1= 5247203628
CC= 0.9798146088

SR= 0.005987023039
SA0= 0.01112559531
SA1= 618093572.9

PKa= 9.719927918
Ax= 0.2398730234

SPKa= 0.05115765404

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 390nm
Reactivo: DPSC

N= 3
A(lim)= 0

PH 1= 9.43
A 1= 0.045

X 1=-1.671908531E-11
Y 1= 0.045

PH 2= 9.68
A 2= 0.062

X 2=-1.295363601E-11
Y 2= 0.062

PH 3= 10.09
A 3= 0.084

X 3=-6.82776336E-12
Y 3= 0.084

A0= 0.1112251845
A1= 3908865980
CC= 0.9980143072

SR= 0.001741772411
SA0= 0.003165535178
SA1= 246700108.8

PKa= 9.59205078
Ax= 0.1112251845

SPKa= 0.02740961099

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 370nm
Reactivo: DPSC

N= 3
A(lim)= 0.005

PH 1= 9.43
A 1= 0.079

X 1=-2.749360695E-11
Y 1= 0.079

PH 2= 9.8
A 2= 0.12

X 2=-1.822627171E-11
Y 2= 0.12

PH 3= 10.09
A 3= 0.149

X 3=-1.170475943E-11
Y 3= 0.149

A0= 0.2008521387
A1= 4432878021
CC= 0.999998995

SR= 7.051616836E-05
SA0= 1.269988098E-04
SA1= 6284562.879

PKa= 9.646685781
Ax= 0.2008521387

SPKa= 6.157063122E-04

Listado 15 . Método de Agren-Sommer.

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.904

PH 1= 9.52
 A 1= 0.837

X 1=-2.417404603E-11
 Y 1= 4.778972521E-05

PH 2= 9.68
 A 2= 0.826

X 2=-1.972943078E-11
 Y 2= 4.842615012E-05

PH 3= 9.8
 A 3= 0.814

X 3=-1.752338911E-11
 Y 3= 4.914004914E-05

PH 4= 10.09
 A 4= 0.794

X 4=-1.126087617E-11
 Y 4= 5.037783375E-05

A0= 5.266099848E-05
 A1= 205127.2371
 CC= 0.9933390369

SR= 1.566084908E-07
 SA0= 3.156210054E-07
 SA1= 16825.57552

pKa= 9.590534241
 Ax= 0.7596115793

S_pKa= 0.03310779011

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.92

PH 1= 9.52
 A 1= 0.849

X 1=-2.525519107E-11
 Y 1= 4.711425206E-05

PH 2= 9.68
 A 2= 0.836

X 2=-2.099292763E-11
 Y 2= 4.784688995E-05

PH 3= 9.8
 A 3= 0.824

X 3=-1.846477506E-11
 Y 3= 4.854368932E-05

PH 4= 10.09
 A 4= 0.804

X 4=-1.172740546E-11
 Y 4= 4.975124378E-05

A0= 5.208945253E-05
 A1= 197562.4788
 CC= 0.9973279076

SR= 1.003811617E-07
 SA0= 2.018911582E-07
 SA1= 10232.97523

pKa= 9.578954674
 Ax= 0.7679465794

S_pKa= 0.02086855939

Metodo de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.245

PH 1= 9.43
 A 1= 0.287

X 1= 5.437100914E-11
 Y 1= 1.393728223E-04

PH 2= 9.68
 A 2= 0.301

X 2= 3.887062569E-11
 Y 2= 1.328903654E-04

PH 3= 9.8
 A 3= 0.312

X 3= 3.403456535E-11
 Y 3= 1.282051282E-04

PH 4= 10.09
 A 4= 0.323

X 4= 1.962872454E-11
 Y 4= 1.238390093E-04

A0= 1.142653891E-04
 A1= 457750.2686
 CC= 0.9856792617

SR= 1.373825384E-06
 SA0= 7.146596056E-06
 SA1= 55375.19193

pKa= 9.602713905
 Ax= 0.3500720569

S_pKa= 0.06032388474

Listado 15 . Continuación.

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.06
 PH 1= 9.43
 A 1= 0.122
 X 1= 1.888129853E-10
 Y 1= 3.278688525E-04

PH 2= 9.68
 A 2= 0.145
 X 2= 1.224759801E-10
 Y 2= 2.75862069E-04

PH 3= 9.8
 A 3= 0.162
 X 3= 9.978957138E-11
 Y 3= 2.469135802E-04

PH 4= 10.09
 A 4= 0.185
 X 4= 5.492098082E-11
 Y 4= 2.162162162E-04

A0= 1.67917938E-04
 A1= 848045.8688
 CC= 0.9961988559
 SR= 5.066406005E-06
 SA0= 6.613041026E-06
 SA1= 52434.52971

PKa= 9.70332225
 Ax= 0.2382139959

SPKa= 0.04315164856

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.005
 PH 1= 9.43
 A 1= 0.079
 X 1= 3.480203412E-10
 Y 1= 5.063291139E-04

PH 2= 9.68
 A 2= 0.104
 X 2= 1.988849201E-10
 Y 2= 3.846153846E-04

PH 3= 9.8
 A 3= 0.12
 X 3= 1.518855976E-10
 Y 3= 3.333333333E-04

PH 4= 10.09
 A 4= 0.149
 X 4= 7.855543243E-11
 Y 4= 2.684563758E-04

A0= 2.014355616E-04
 A1= 883765.664
 CC= 0.9987939417

SR= 6.054687255E-06
 SA0= 6.693640516E-06
 SA1= 30719.5177

PKa= 9.642200981
 Ax= 0.1985748692

SPKa= 0.02871866053

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 390nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 3
 A(lim)= 0
 PH 1= 9.43
 A 1= 0.045
 X 1= 3.715352291E-10
 Y 1= 8.888888889E-04

PH 2= 9.68
 A 2= 0.062
 X 2= 2.089296131E-10
 Y 2= 6.451612903E-04

PH 3= 10.09
 A 3= 0.084
 X 3= 8.128305162E-11
 Y 3= 4.761904762E-04

A0= 3.556816332E-04
 A1= 1425309.796
 CC= 0.9993953476

SR= 1.020192561E-05
 SA0= 1.242324853E-05
 SA1= 49587.7228

PKa= 9.602847831
 Ax= 0.1124601224

SPKa= 0.02935970753

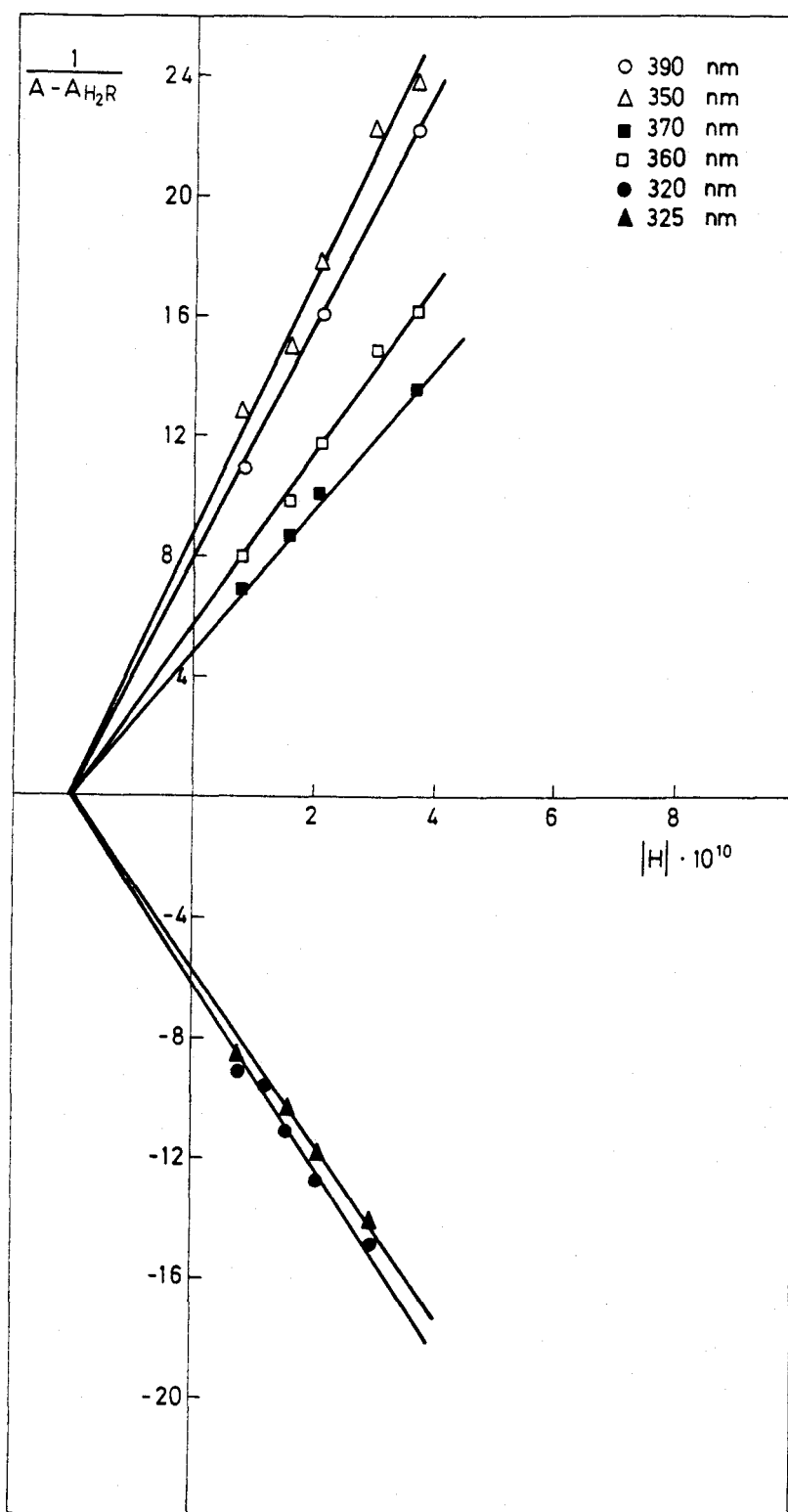


Figura 42.- Determinación de pK_{a3} de DPSC por el método de las rectas concurrentes.

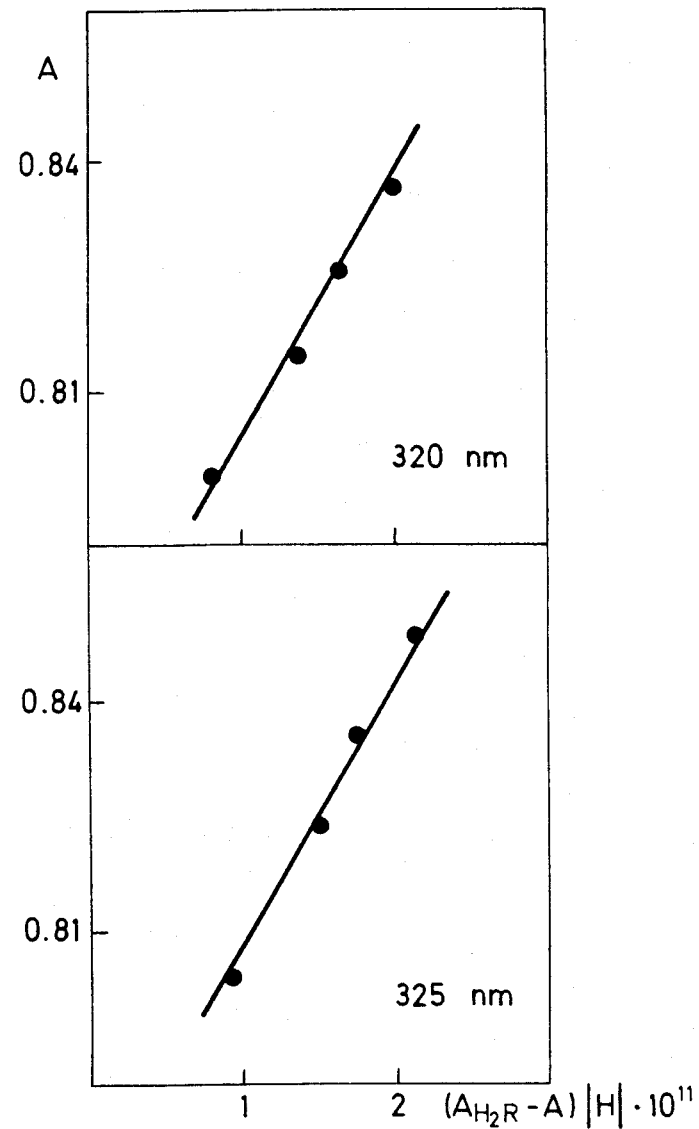
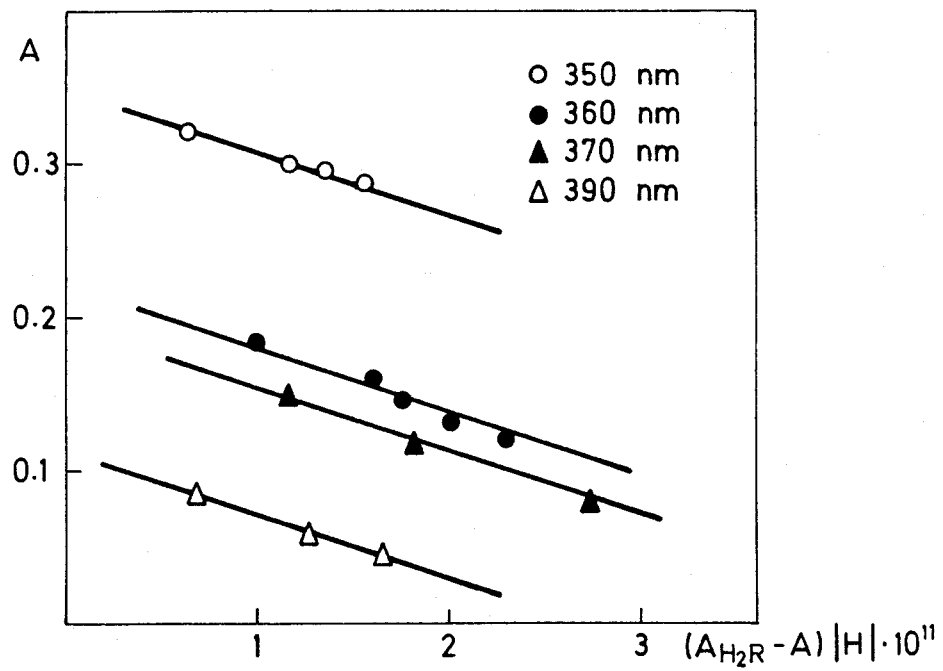


Figura 43.- Determinación de pK_{a3} de DPSC por el método de las rectas paralelas.

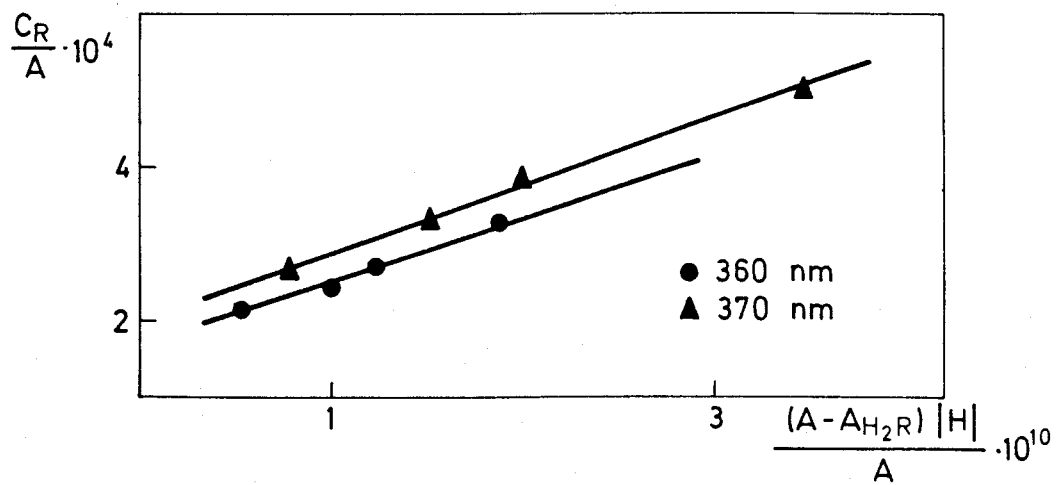
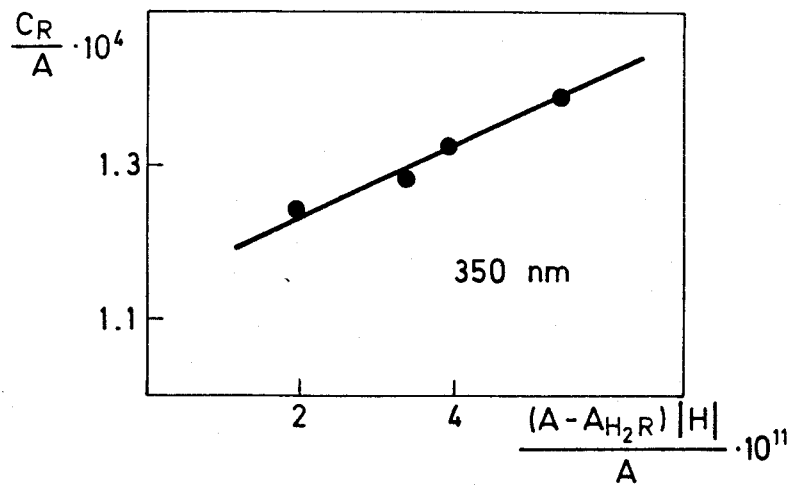
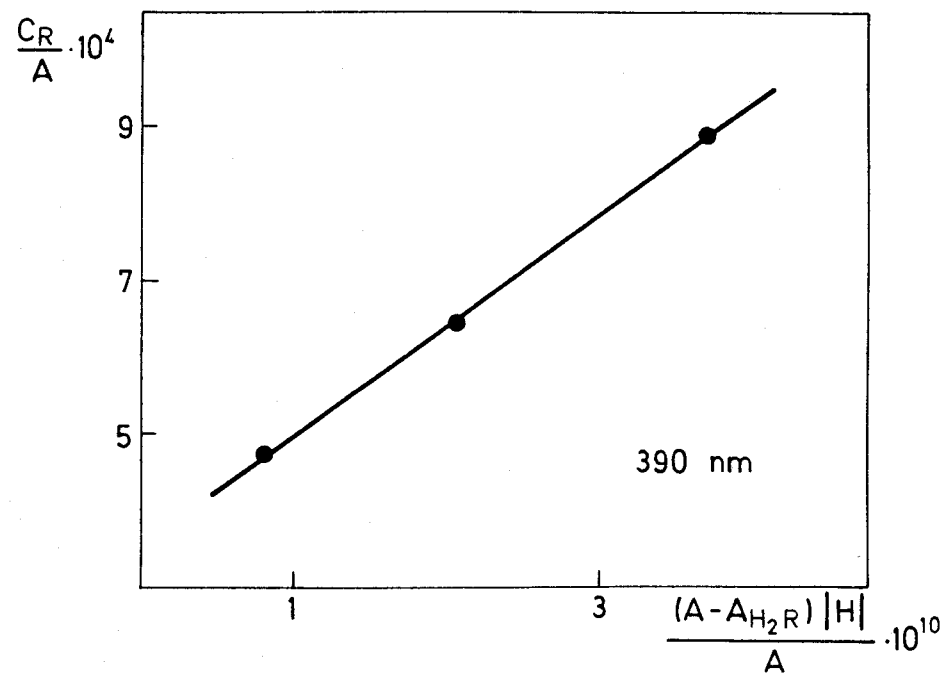
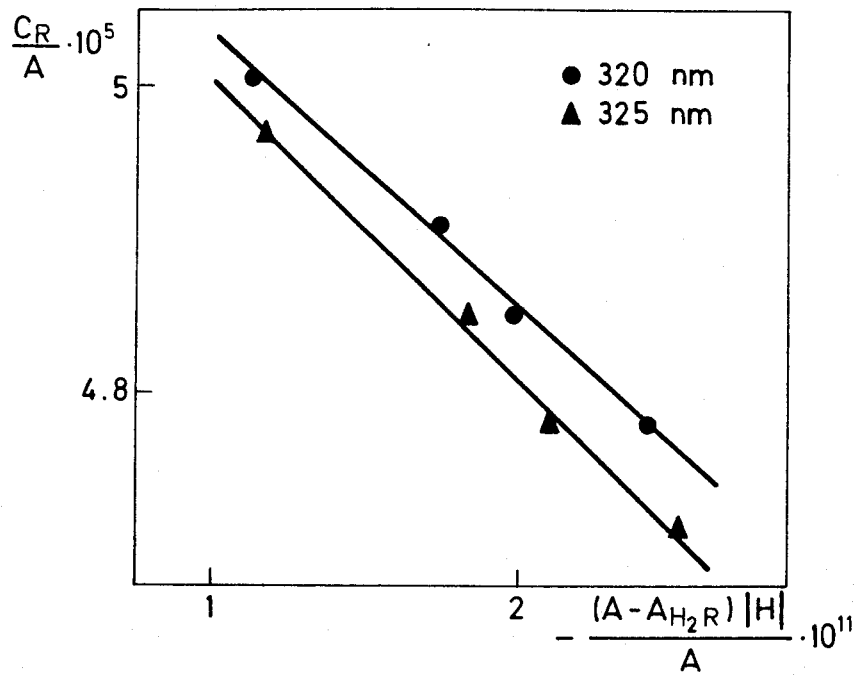


Figura 44.- Determinación de pK_{a4} de DPSC por el método de Agren-Sommer.

Tabla 18 . Evaluación del pK_{a3} y A_{HR}^- del DPSC a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coeficiente Correlación	n	pK_{a3}	spK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = -6,606 - 2,799 \cdot 10^{10} X$	-0,990	5	9,63	0,06	0,753
325	$Y = -6,567 - 2,499 \cdot 10^{10} X$	-0,999	4	9,58	0,02	0,768
350	$Y = 9,268 + 4,036 \cdot 10^{10} X$	0,992	5	9,64	0,06	0,353
360	$Y = 5,505 + 2,949 \cdot 10^{10} X$	0,994	5	9,73	0,06	0,242
370	$Y = 5,169 + 2,265 \cdot 10^{10} X$	0,999	4	9,64	0,03	0,198
390	$Y = 8,892 + 3,563 \cdot 10^{10} X$	0,999	3	9,60	0,03	0,112

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coeficiente Correlación	n	pK_{a3}	spK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = 0,760 + 3,892 \cdot 10^{09} X$	0,994	4	9,59	0,03	0,760
325	$Y = 0,768 + 3,795 \cdot 10^{09} X$	0,998	4	9,58	0,02	0,768
350	$Y = 0,348 + 4,064 \cdot 10^{09} X$	0,991	4	9,61	0,04	0,348
360	$Y = 0,240 + 5,247 \cdot 10^{09} X$	0,980	5	9,72	0,05	0,240
370	$Y = 0,201 + 4,433 \cdot 10^{09} X$	0,999	3	9,65	0,001	0,201
390	$Y = 0,111 + 3,909 \cdot 10^{09} X$	0,998	3	9,59	0,03	0,111

Tabla 18 . Continuación.

(C)

$\lambda(\text{nm})$	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a3}	spK_{a3}	A_{HR}^-
320	$Y = 5,266 \cdot 10^{-05} + 2,051 \cdot 10^{05}$	0,993	4	9,59	0,03	0,760
325	$Y = 5,209 \cdot 10^{-05} + 1,976 \cdot 10^{05}$	0,997	4	9,58	0,02	0,768
350	$Y = 1,143 \cdot 10^{-04} + 4,577 \cdot 10^{05}$	0,986	4	9,60	0,06	0,350
360	$Y = 1,679 \cdot 10^{-04} + 8,480 \cdot 10^{05}$	0,996	4	9,70	0,04	0,238
370	$Y = 2,014 \cdot 10^{-04} + 8,838 \cdot 10^{05}$	0,999	4	9,64	0,03	0,198
390	$Y = 3,557 \cdot 10^{-04} + 1,425 \cdot 10^{06}$	0,999	3	9,60	0,03	0,112

Tabla 19 . Valores medios de pK_{a3} y A_{HR}^- obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a3}	s	A_{HR}^-	s
320	9,60	0,02	0,758	0,004
325	9,58	0,001	0,768	0,0001
350	9,62	0,02	0,350	0,002
360	9,72	0,01	0,240	0,002
370	9,64	0,01	0,199	0,002
390	9,60	0,01	0,112	0,001

Tabla 20 . Valores medios de pK_{a3} según los distintos métodos empleados.

Método	pK_{a3}	s
Rectas concurrentes	9,64	0,05
Rectas paralelas	9,62	0,05
Agren-Sommer	9,62	0,04

Listado 16 . Método de las rectas concurrentes.

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.76

pH 1= 11.43
 A 1= 0.654

X 1= 3.715352291E-12
 Y 1=-9.433962264

pH 2= 11.6
 A 2= 0.621

X 2= 2.511886432E-12
 Y 2=-7.194244604

pH 3= 11.88
 A 3= 0.57

X 3= 1.318256739E-12
 Y 3=-5.263157895

pH 4= 12.01
 A 4= 0.549

X 4= 9.77237221E-13
 Y 4=-4.739336493

A0=-3.012662576
 A1=-1.710724892E12
 CC=-0.9992412484

SR= 0.1016393784
 SA0= 0.1125832529
 SA1= 4.714951543E10

pKa= 11.75422968
 Ax= 0.428067706

SpKa= 0.02744744283

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.768

pH 1= 11.43
 A 1= 0.666

X 1= 3.715352291E-12
 Y 1=-9.803921569

pH 2= 11.6
 A 2= 0.634

X 2= 2.511886432E-12
 Y 2=-7.462686567

pH 3= 11.88
 A 3= 0.583

X 3= 1.318256739E-12
 Y 3=-5.405405405

pH 4= 12.01
 A 4= 0.561

X 4= 9.77237221E-13
 Y 4=-4.830917874

A0=-3.016414928
 A1=-1.811305397E12
 CC=-0.9994743412

SR= 0.08955702987
 SA0= 0.0991999548
 SA1= 4.154463188E10

pKa= 11.7785006
 Ax= 0.4364806223

SpKa= 0.02360328288

Método de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.352

pH 1= 11.61
 A 1= 0.522

X 1= 2.454708916E-12
 Y 1= 5.882352941

pH 2= 11.75
 A 2= 0.546

X 2= 1.77827941E-12
 Y 2= 5.154639175

pH 3= 11.88
 A 3= 0.582

X 3= 1.318256739E-12
 Y 3= 4.347826087

pH 4= 12.01
 A 4= 0.602

X 4= 9.77237221E-13
 Y 4= 4

A0= 2.704500331
 A1= 1.312221816E12
 CC= 0.994562302

SR= 0.1075548405
 SA0= 0.1674487934
 SA1= 9.716091761E10

pKa= 11.68592021
 Ax= 0.7217540683

SpKa= 0.05826486282

Listado 16 . Continuación.

 Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC

N= 5
 A(lim)= 0.238

pH 1= 11.58
 A 1= 0.523

X 1= 2.630267992E-12
 Y 1= 3.50877193

pH 2= 11.6
 A 2= 0.519

X 2= 2.511886432E-12
 Y 2= 3.558718861

pH 3= 11.75
 A 3= 0.567

X 3= 1.77827941E-12
 Y 3= 3.039513678

pH 4= 11.88
 A 4= 0.623

X 4= 1.318256739E-12
 Y 4= 2.597402597

pH 5= 12.01
 A 5= 0.658

X 5= 9.77237221E-13
 Y 5= 2.380952381

A0= 1.681566782
 A1= 7.245635692E11
 CC= 0.9928586952

SR= 0.07277480684
 SA0= 0.09819587941
 SA1= 5.026381656E10

pKa= 11.63436237
 Ax= 0.8326834883

SpKa= 0.05470449844

 Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.198

pH 1= 11.6
 A 1= 0.535

X 1= 2.511886432E-12
 Y 1= 2.96735905

pH 2= 11.75
 A 2= 0.59

X 2= 1.77827941E-12
 Y 2= 2.551020408

pH 3= 11.88
 A 3= 0.656

X 3= 1.318256739E-12
 Y 3= 2.183406114

pH 4= 12.01
 A 4= 0.694

X 4= 9.77237221E-13
 Y 4= 2.016129032

A0= 1.384645637
 A1= 6.346109854E11
 CC= 0.9970818816

SR= 0.0395014509
 SA0= 0.05991435274
 SA1= 3.435667736E10

pKa= 11.66116894
 Ax= 0.9202064427

SpKa= 0.04171617227

 Metodo de las Rectas Concurrentes
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 390nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.112

pH 1= 11.57
 A 1= 0.36

X 1= 2.691534804E-12
 Y 1= 4.032258065

pH 2= 11.75
 A 2= 0.422

X 2= 1.77827941E-12
 Y 2= 3.225806452

pH 3= 11.88
 A 3= 0.47

X 3= 1.318256739E-12
 Y 3= 2.793296089

pH 4= 12.01
 A 4= 0.503

X 4= 9.77237221E-13
 Y 4= 2.557544757

n0= 1.677185739
 A1= 8.721202724E11
 CC= 0.9992151494

SR= 0.03147006498
 SA0= 0.04424068613
 SA1= 2.444700375E10

pKa= 11.71599522
 Ax= 0.7002368847

SpKa= 0.0232406735

Listado 17 . Método de las rectas paralelas.

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.76
 pH 1= 11.43
 A 1= 0.654
 X 1= 3.938273428E-13
 Y 1= 0.654

pH 2= 11.6
 A 2= 0.621

X 2= 3.49152214E-13
 Y 2= 0.621

pH 3= 11.88
 A 3= 0.57

X 3= 2.504687803E-13
 Y 3= 0.57

pH 4= 12.01
 A 4= 0.549

X 4= 2.061970536E-13
 Y 4= 0.549

A0= 0.4334322398
 A1= 5.503885114E11
 CC= 0.9969533505

SR= 0.004564506083
 SA0= 0.009412904205
 SA1= 3.044911888E10

pKa= 11.74066936
 Ax= 0.4334322398

SpKa= 0.0240264541

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.768

pH 1= 11.43
 A 1= 0.666

X 1= 3.789659337E-13
 Y 1= 0.666

pH 2= 11.6
 A 2= 0.634

X 2= 3.365927818E-13
 Y 2= 0.634

pH 3= 11.88
 A 3= 0.583

X 3= 2.438774966E-13
 Y 3= 0.583

pH 4= 12.01
 A 4= 0.561

X 4= 2.022881047E-13
 Y 4= 0.561

A0= 0.4411426781
 A1= 5.848455418E11
 CC= 0.9978513161

SR= 0.003831046285
 SA0= 0.008115564199
 SA1= 2.715364901E10

pKa= 11.76704118
 Ax= 0.4411426781

SpKa= 0.02016375108

 Metodo de las Rectas Paralelas
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC

N= 4
 A(lim)= 0.352

pH 1= 11.6
 A 1= 0.522

X 1=-4.270206934E-13
 Y 1= 0.522

pH 2= 11.61
 A 2= 0.522

X 2=-4.173005157E-13
 Y 2= 0.522

pH 3= 11.88
 A 3= 0.582

X 3=-3.031990499E-13
 Y 3= 0.582

pH 4= 12.01
 A 4= 0.602

X 4=-2.443093052E-13
 Y 4= 0.602

A0= 0.717450968
 A1= 4.611224595E11
 CC= 0.9962578409

SR= 0.004364550585
 SA0= 0.01008195814
 SA1= 2.828778655E10

pKa= 11.66381628
 Ax= 0.717450968

SpKa= 0.02664201092

Listado 17 . Continuación.

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 360nm
Reactivo: DPSC

N= 5
A(lim)= 0.238

pH 1= 11.42
A 1= 0.464

X 1=-8.592280357E-13
Y 1= 0.464

pH 2= 11.58
A 2= 0.523

X 2=-7.496263777E-13
Y 2= 0.523

pH 3= 11.6
A 3= 0.519

X 3=-7.058400873E-13
Y 3= 0.519

pH 4= 11.88
A 4= 0.623

X 4=-5.075288443E-13
Y 4= 0.623

pH 5= 12.01
A 5= 0.658

X 5=-4.104396328E-13
Y 5= 0.658

A0= 0.8390011241
A1= 4.355559581E11
CC= 0.9941819651

SR= 0.009989955195
SA0= 0.01817256279
SA1= 2.724507477E10

pKa= 11.63904396
Ax= 0.8390011241

SpKa= 0.02716616639

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 370nm
Reactivo: DPSC

N= 4
A(lim)= 0.198

pH 1= 11.6
A 1= 0.535

X 1=-8.465057274E-13
Y 1= 0.535

pH 2= 11.75
A 2= 0.59

X 2=-6.970855237E-13
Y 2= 0.59

pH 3= 11.88
A 3= 0.656

X 3=-6.077615663E-13
Y 3= 0.656

pH 4= 12.01
A 4= 0.694

X 4=-4.842096616E-13
Y 4= 0.694

A0= 0.9191461538
A1= 4.56518277E11
CC= 0.9900396627

SR= 0.01214817888
SA0= 0.03081076305
SA1= 4.590483893E10

pKa= 11.65945817
Ax= 0.9191461538

SpKa= 0.0436701476

Metodo de las Rectas Paralelas
A(lim) forma acida conocida
Longitud de onda= 390nm
Reactivo: DPSC

N= 4
A(lim)= 0.112

pH 1= 11.57
A 1= 0.36

X 1=-6.675006314E-13
Y 1= 0.36

pH 2= 11.75
A 2= 0.422

X 2=-5.512666171E-13
Y 2= 0.422

pH 3= 11.88
A 3= 0.47

X 3=-4.719359124E-13
Y 3= 0.47

pH 4= 12.01
A 4= 0.503

X 4= 3.820997534E-13
Y 4= 0.503

A0= 0.703469372
A1= 5.108433035E11
CC= 0.9960212773

SR= 0.006782975357
SA0= 0.0170876972
SA1= 3.231904428E10

pKa= 11.7082877
Ax= 0.703469372

SpKa= 0.02747610175

Listado 18 . Método de Agren-Sommer.

Método de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 320nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 5
 A(lim)= 0.76

pH 1= 11.42
 A 1= 0.657

X 1=-5.960351267E-13
 Y 1= 6.088280061E-05

pH 2= 11.43
 A 2= 0.654

X 2=-6.021824814E-13
 Y 2= 6.116207951E-05

pH 3= 11.6
 A 3= 0.621

X 3=-5.622418905E-13
 Y 3= 6.441223833E-05

pH 4= 11.88
 A 4= 0.57

X 4=-4.394189128E-13
 Y 4= 7.01754386E-05

pH 5= 12.01
 A 5= 0.549

X 5=-3.755866186E-13
 Y 5= 7.285974499E-05

A0= 9.296663353E-05
 A1= 52550069.23
 CC= 0.9921774805

SR= 7.780988418E-07
 SA0= 1.996837799E-06
 SA1= 3817338.222

pKa= 11.75224619
 Ax= 0.4302922959

SpKa= 0.02242147805

Método de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 325nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.768

pH 1= 11.43
 A 1= 0.666

X 1=-5.690179184E-13
 Y 1= 6.006006006E-05

pH 2= 11.6
 A 2= 0.634

X 2=-5.309034414E-13
 Y 2= 6.309148265E-05

pH 3= 11.88
 A 3= 0.583

X 3=-4.183147455E-13
 Y 3= 6.861063465E-05

pH 4= 12.01
 A 4= 0.561

X 4=-3.605848569E-13
 Y 4= 7.130124777E-05

A0= 9.046422953E-05
 A1= 52582707.43
 CC= 0.9962274813

SR= 5.434745826E-07
 SA0= 1.545380902E-06
 SA1= 3238844.84

pKa= 11.76436606
 Ax= 0.4421944372

SpKa= 0.0194908173

Método de Agren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 350nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 5
 A(lim)= 0.352

pH 1= 11.58
 A 1= 0.52

X 1= 8.497788897E-13
 Y 1= 7.692307692E-05

pH 2= 11.6
 A 2= 0.522

X 2= 8.180473053E-13
 Y 2= 7.662835249E-05

pH 3= 11.61
 A 3= 0.522

X 3= 7.994262752E-13
 Y 3= 7.662835249E-05

pH 4= 11.88
 A 4= 0.582

X 4= 5.209605669E-13
 Y 4= 6.872852234E-05

pH 5= 12.01
 A 5= 0.602

X 5= 4.058294107E-13
 Y 5= 6.644518272E-05

A0= 5.60498033E-05
 A1= 25074662.96
 CC= 0.9967230543

SR= 4.737557345E-07
 SA0= 8.251816151E-07
 SA1= 1174880.011

pKa= 11.65066101
 Ax= 0.7136651125

SpKa= 0.02657919639

Listado 18 . Continuación.

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 360nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 5
 A(lim)= 0.238

PH 1= 11.58
 A 1= 0.523

X 1= 1.433320034E-12
 Y 1= 7.648183556E-05

PH 2= 11.6
 A 2= 0.519

X 2= 1.360000168E-12
 Y 2= 7.707129094E-05

PH 3= 11.75
 A 3= 0.567

X 3= 1.031841139E-12
 Y 3= 7.054673721E-05

PH 4= 11.88
 A 4= 0.623

X 4= 8.146530407E-13
 Y 4= 6.420545746E-05

PH 5= 12.01
 A 5= 0.658

X 5= 6.237684389E-13
 Y 5= 6.079027356E-05

A0= 4.799631955E-05
 A1= 20729985.77
 CC= 0.990191905

SR= 1.170456346E-06
 SA0= 1.853208734E-06
 SA1= 1688724.54

pKa= 11.63539107
 Ax= 0.833406755

S_pKa= 0.05168231914

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 370nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.198

PH 1= 11.6
 A 1= 0.535

X 1= 1.582253696E-12
 Y 1= 7.476635514E-05

PH 2= 11.75
 A 2= 0.59

X 2= 1.181500896E-12
 Y 2= 6.779661017E-05

PH 3= 11.88
 A 3= 0.656

X 3= 9.203682717E-13
 Y 3= 6.097560976E-05

PH 4= 12.01
 A 4= 0.694

X 4= 6.984289072E-13
 Y 4= 5.763688761E-05

A0= 4.3458597E-05
 A1= 19929273.91
 CC= 0.9958777605

SR= 8.442640671E-07
 SA0= 1.4682685E-06
 SA1= 1283524.085

pKa= 11.66141577
 Ax= 0.9204241957

S_pKa= 0.04223483051

Metodo de Asren-Sommer
 A(lim) forma acida conocida
 Longitud de onda= 390nm
 Reactivo: DPSC
 CR= 4E-05

N= 4
 A(lim)= 0.112

PH 1= 11.57
 A 1= 0.36

X 1= 1.854168421E-12
 Y 1= 1.111111111E-04

PH 2= 11.75
 A 2= 0.422

X 2= 1.306318998E-12
 Y 2= 9.478672986E-05

PH 3= 11.88
 A 3= 0.47

X 3= 1.004118963E-12
 Y 3= 8.510638298E-05

PH 4= 12.01
 A 4= 0.503

X 4= 7.596416569E-13
 Y 4= 7.952286282E-05

A0= 5.655831344E-05
 A1= 29302714.22
 CC= 0.9988555717

SR= 8.106896265E-07
 SA0= 1.286896599E-06
 SA1= 992144.993

pKa= 11.7144114
 Ax= 0.7072391475

S_pKa= 0.02428355031

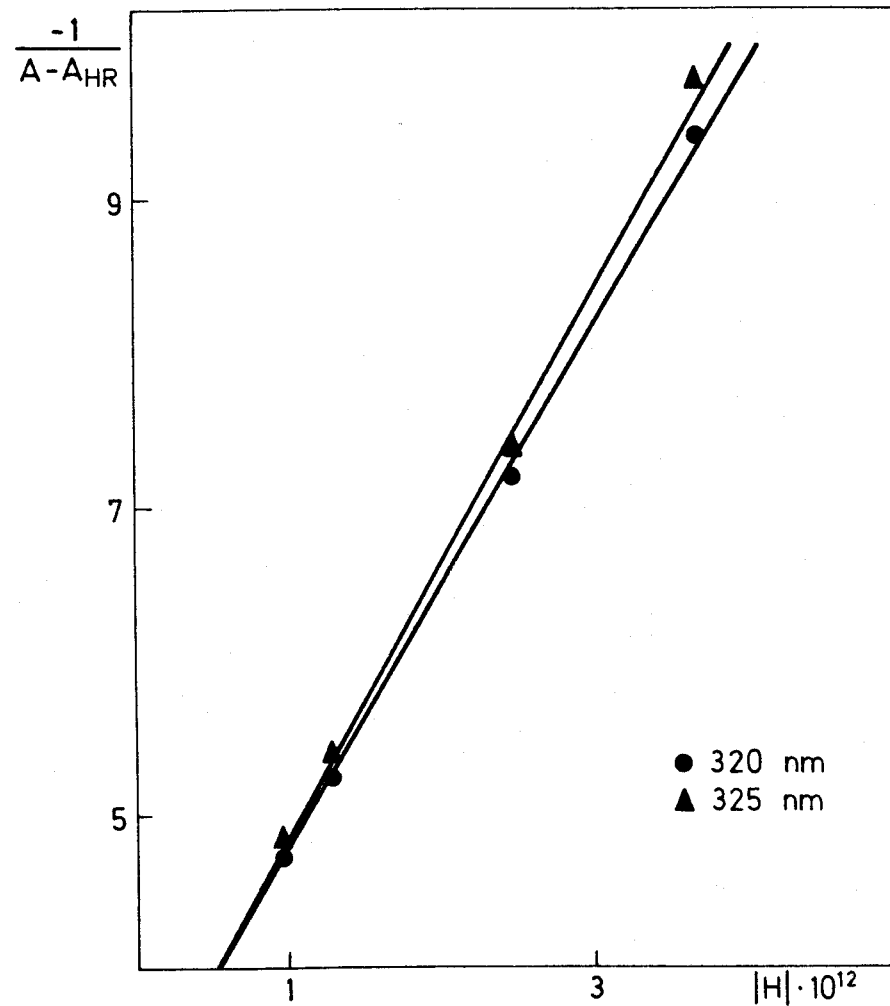
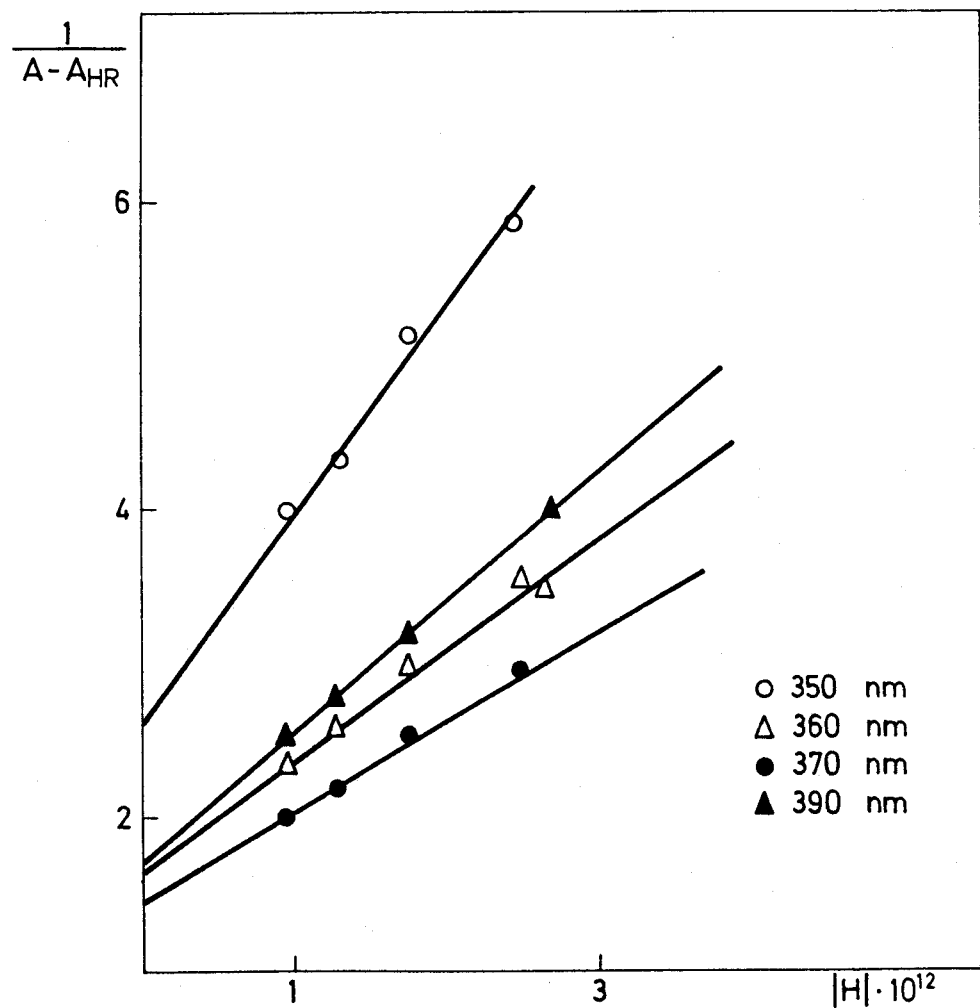


Figura 45.- Determinación de pK_{a4} de DPSC por el método de las rectas concurrentes.

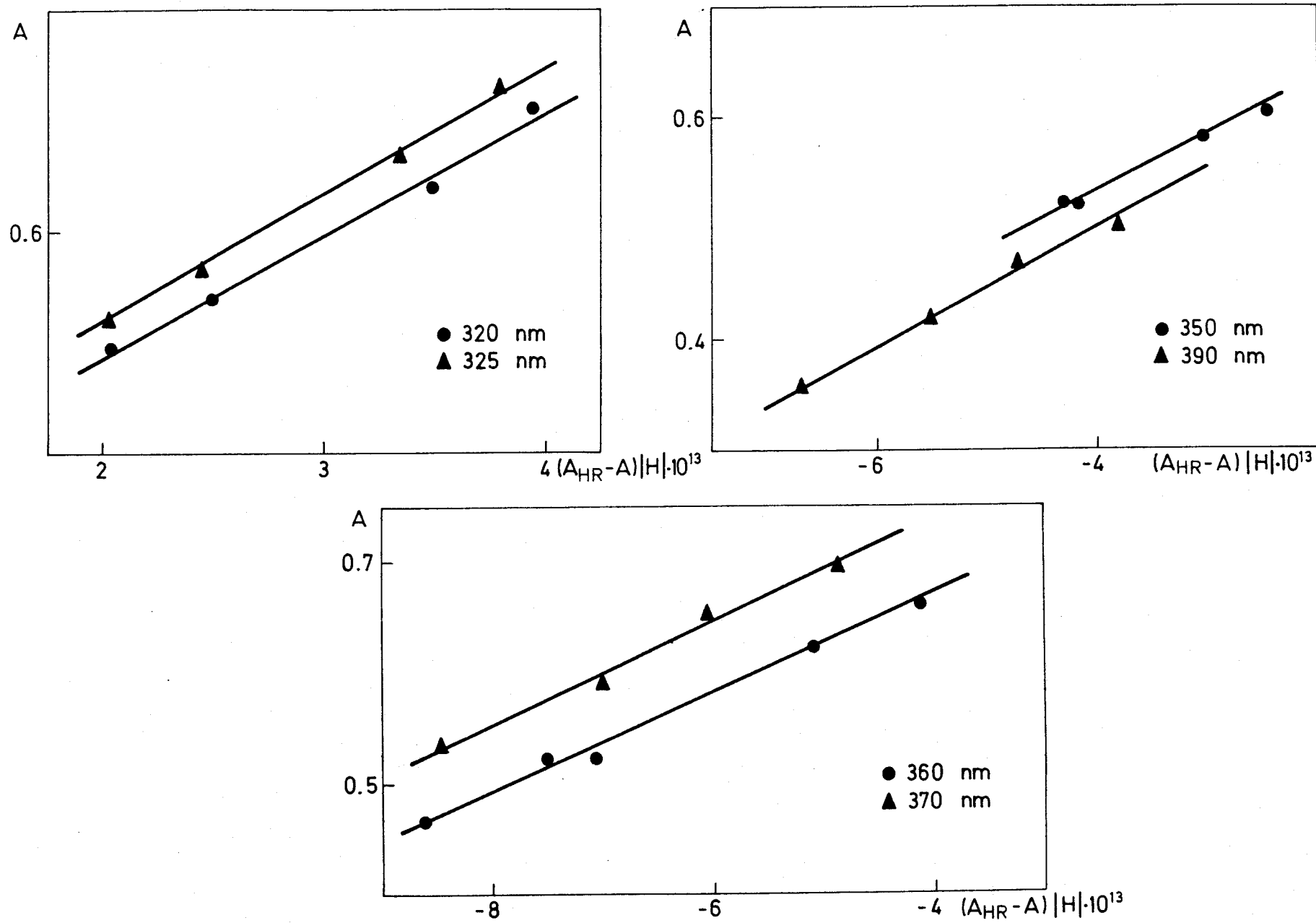


Figura 46.- Determinación de pK_{a4} de DPSC por el método de las rectas paralelas.

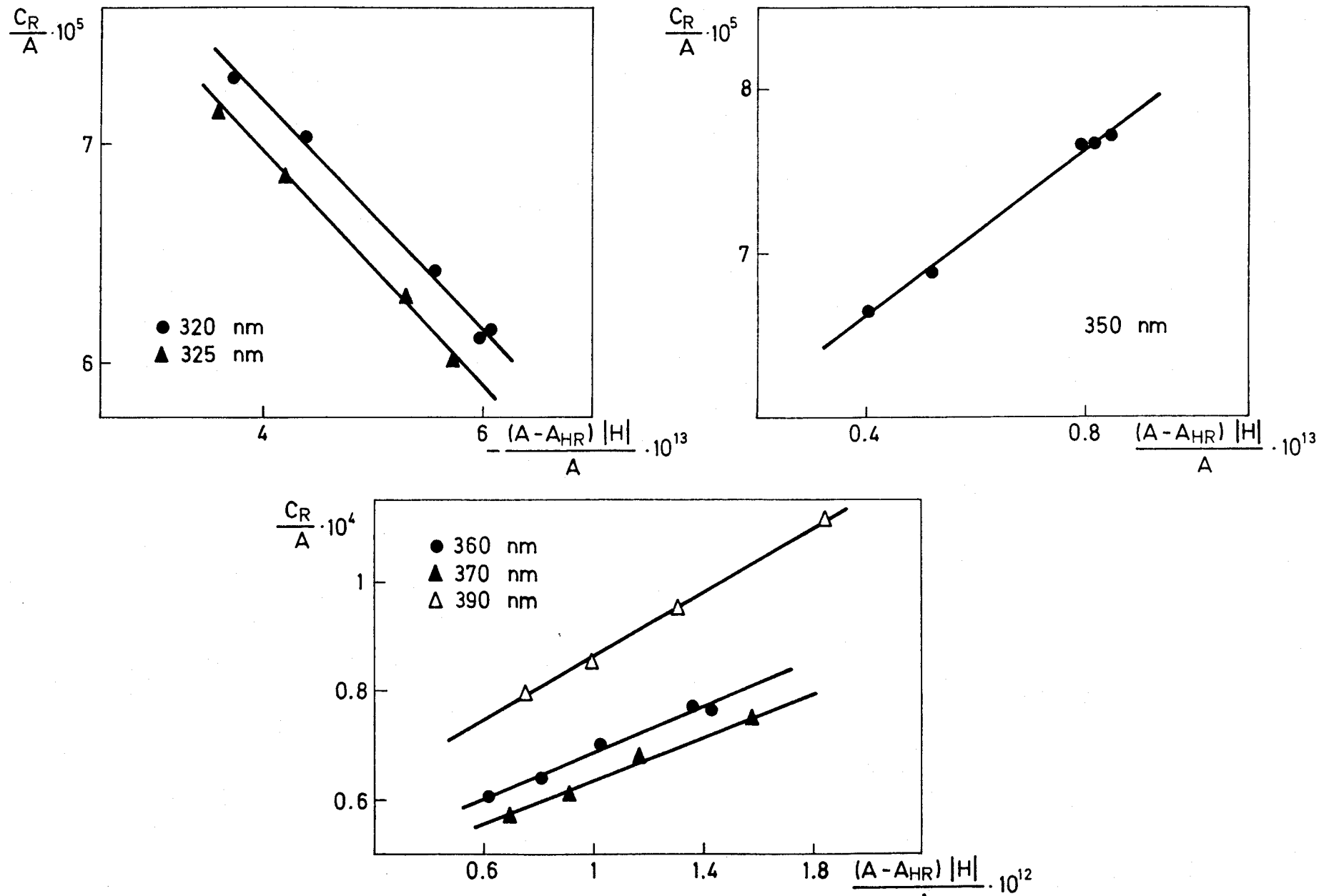


Figura 47.- Determinación de pK_{a4} de DPSC por el método de Agren-Sommer.

Tabla 21 . Evaluación del pK_{a4} y A_R^{2-} del DPSC a partir de las rectas de regresión. (A) Método de las rectas concurrentes; (B) Método de las rectas paralelas; (C) Método de Agren-Sommer.

(A)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	spK_{a4}	A_R^{2-}
320	$Y = -3,013 - 1,711 \cdot 10^{12} X$	-0,999	4	11,75	0,03	0,428
325	$Y = -3,016 - 1,811 \cdot 10^{12} X$	-0,999	4	11,78	0,02	0,436
350	$Y = 2,704 + 1,312 \cdot 10^{12} X$	0,994	4	11,68	0,06	0,722
360	$Y = 1,681 + 7,246 \cdot 10^{11} X$	0,993	5	11,63	0,05	0,833
370	$Y = 1,385 + 6,346 \cdot 10^{11} X$	0,997	4	11,66	0,04	0,920
390	$Y = 1,677 + 8,721 \cdot 10^{11} X$	0,999	4	11,71	0,02	0,708

(B)

λ (nm)	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	spK_{a4}	A_R^{2-}
320	$Y = 0,433 + 5,504 \cdot 10^{11} X$	0,997	4	11,74	0,02	0,433
325	$Y = 0,441 + 5,848 \cdot 10^{11} X$	0,998	4	11,77	0,02	0,441
350	$Y = 0,717 + 4,611 \cdot 10^{11} X$	0,996	4	11,66	0,03	0,717
360	$Y = 0,839 + 4,355 \cdot 10^{11} X$	0,994	5	11,64	0,03	0,839
370	$Y = 0,919 + 4,565 \cdot 10^{11} X$	0,990	4	11,66	0,04	0,919
390	$Y = 0,703 + 5,108 \cdot 10^{11} X$	0,996	4	11,71	0,03	0,703

Tabla 21 . Continuación.

(C)

$\lambda(\text{nm})$	Ecuación de la recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a4}	spK_{a4}	A_R^{2-}
320	$Y = 9,297 \cdot 10^{-05} + 5,255 \cdot 10^{07} X$	0,992	5	11,75	0,02	0,430
325	$Y = 9,046 \cdot 10^{-05} + 5,258 \cdot 10^{07} X$	0,996	4	11,76	0,02	0,442
350	$Y = 5,605 \cdot 10^{-05} + 2,507 \cdot 10^{07} X$	0,997	5	11,65	0,03	0,714
360	$Y = 4,800 \cdot 10^{-05} + 2,073 \cdot 10^{07} X$	0,990	5	11,63	0,05	0,833
370	$Y = 4,346 \cdot 10^{-05} + 1,993 \cdot 10^{07} X$	0,996	4	11,66	0,04	0,920
390	$Y = 5,656 \cdot 10^{-05} + 2,930 \cdot 10^{07} X$	0,999	4	11,71	0,02	0,707

Tabla 22 . Valores medios de pK_{a4} y A_R^{2-} obtenidos a las diversas longitudes de onda de medida (s = desviación estandar)

λ (nm)	pK_{a4}	s	A_R^{2-}	s
320	11,75	0,01	0,430	0,002
325	11,77	0,01	0,440	0,003
350	11,66	0,01	0,718	0,004
360	11,63	0,01	0,835	0,003
370	11,66	0,001	0,920	0,001
390	11,71	0,004	0,706	0,003

Tabla 23 . Valores medios de pK_{a4} según los distintos métodos empleados.

M é t o d o	pK_{a4}	s
Rectas concurrentes	11,70	0,06
Rectas paralelas	11,70	0,05
Agren-Sommer	11,69	0,05

En la Tabla 22 se recogen los valores medios y desviaciones estándar de pK_{a4} y A_R^{2-} a las diferentes longitudes de onda de medida. Los valores obtenidos muestran buena concordancia.

Por último en la Tabla 23 aparecen los valores medios de pK_{a4} obtenidos por los tres métodos utilizados.

El valor medio de pK_{a4} obtenido es de:

$$11,70 \pm 0,05$$

Reaccionabilidad

Se ha estudiado la reaccionabilidad de los reactivos a tres valores de pH: 1,5 , 5,4 y 10,5. Ambos reactivos actúan como ligandos cromogénicos generales, siendo mas amplia la reaccionabilidad en el caso del reactivo DPST, como era de esperar debido a la presencia del átomo de azufre.

En las Figuras 48 a 53 se muestran los espectros de absorción de aquellos quelatos que presentan mayor interés, y en la Tabla 24 se recogen los valores del máximo de absorción y de absortividad molar de los quelatos en medio acético-acetato.

Los espectros muestran que los complejos absorben en la misma zona, lo que confiere a las reacciones poca selectividad.

En medio acético-acetato, puede observarse que los quelatos de Fe(II) y Pd(II) con DPST absorben a 651 y 490 nm, respectivamente, zona alejada de la absorción del resto de los quelatos. Con DPSC, los iones Co(II), Zn(II) y Pd(II) forman quelatos que presentan un hombro a 488, 506 y 496 nm respectivamente, en el mismo medio.

Los complejos de Fe(III) son inestables, dando lugar a los correspondientes de Fe(II) en relativamente poco tiempo, por lo que no se han podido calcular sus características fotométricas.

Hay que hacer notar, el mayor interés como reactivo analítico del derivado de la tiocarbhidrazida, DPST, cuyas reacciones tienen absortividad molar muy elevadas, siendo de destacar las de los complejos de Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Hg(II) , Bi(III) , Ga(III) e In(III).

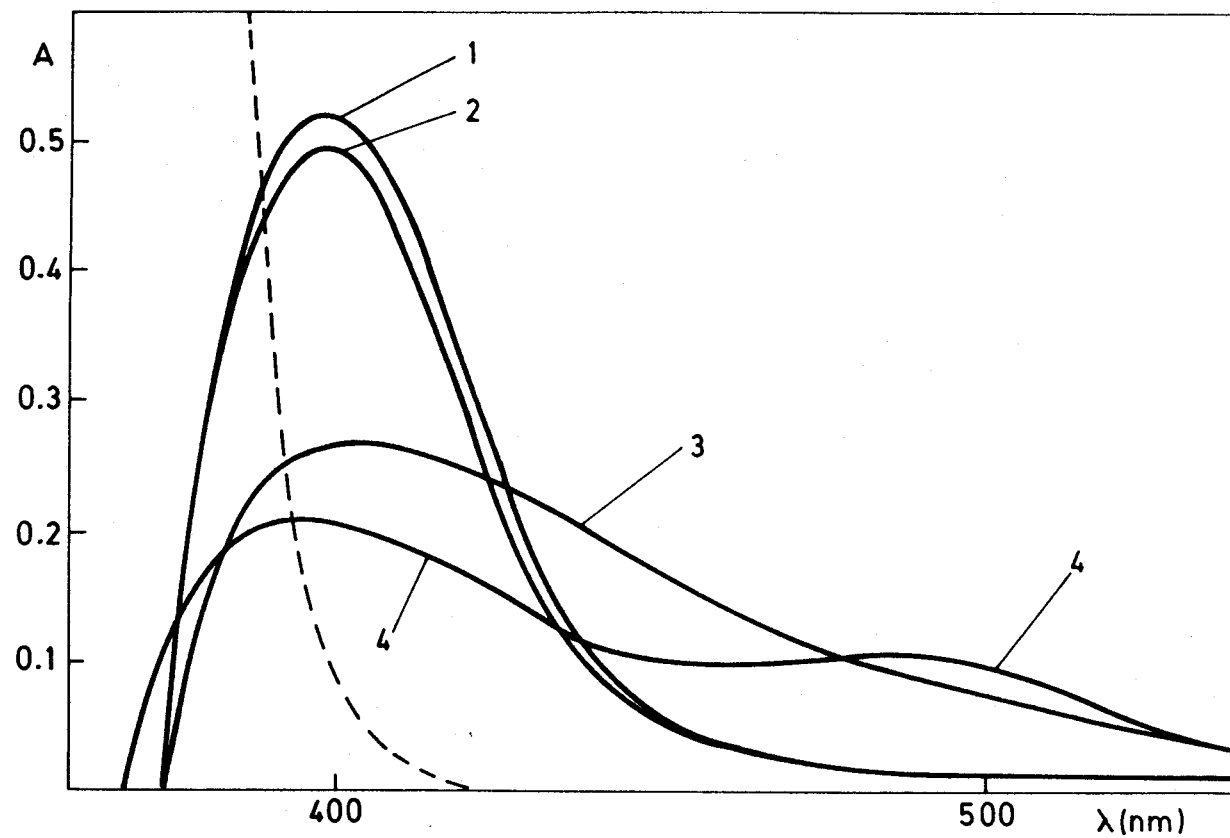


Figura 48.- Reaccionabilidad de DPSC a pH 1,5. 2,5 ml de DPSC al 0,1% en dimetilformamida; 46% de dimetilformamida.
 1.- Cu(II); 2.- Cu(I); 3.- Co(II); 4.- Pd(II). 2 ppm de catión en todos los casos.

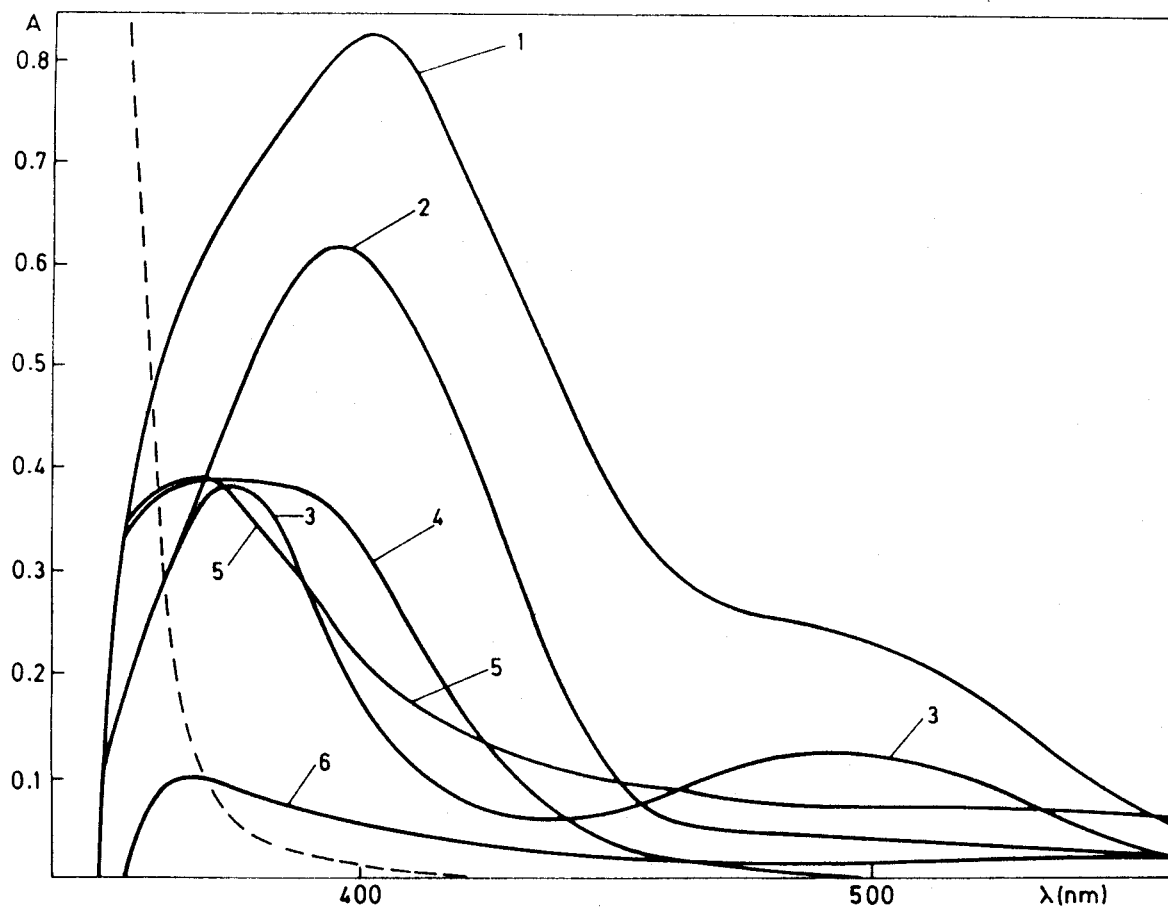


Figura 49.- Reaccionabilidad de DPSC en medio acético-acetato de pH 5,4. 2,5 ml de DPSC al 0,1% en dimetilformamida; 46% de dimetilformamida.

1.- Co(II) 2 ppm; 2.- Ni(II) 1 ppm; 3.- Pd(II) 2 ppm; 4.- V(V) 2 ppm; 5.- Fe(III) 1 ppm; 6.- Fe(II) 1ppm.

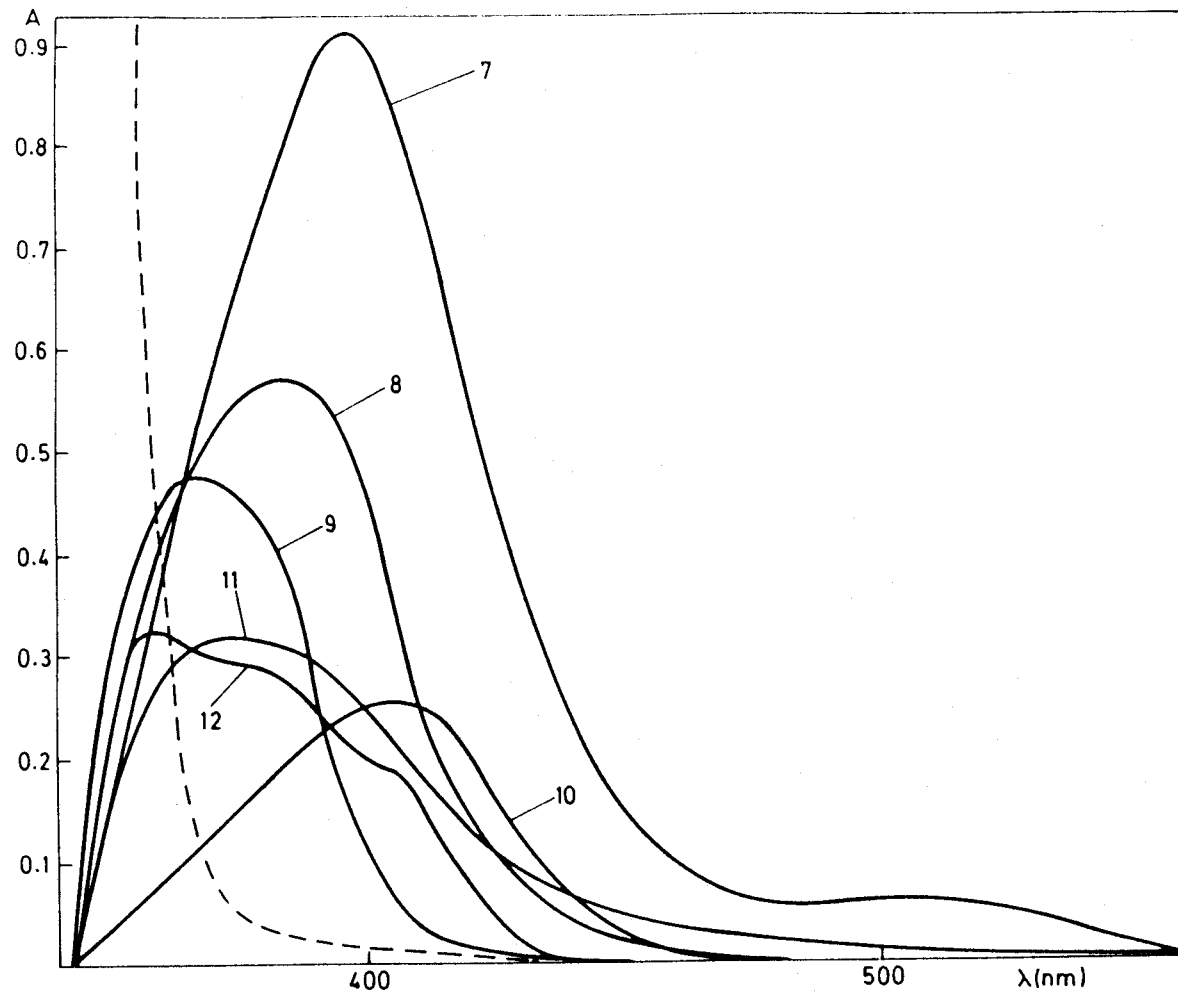


Figura 49.- Continuación.

7.- Zn(II) 2 ppm; 8.- Ga(III) 1 ppm; 9.- Al(III) 5 ppm; 10.- In(III) 1 ppm;
 11.- Cu(I) y Cu(II) 2 ppm; 12.- Zr(IV) 3 ppm.

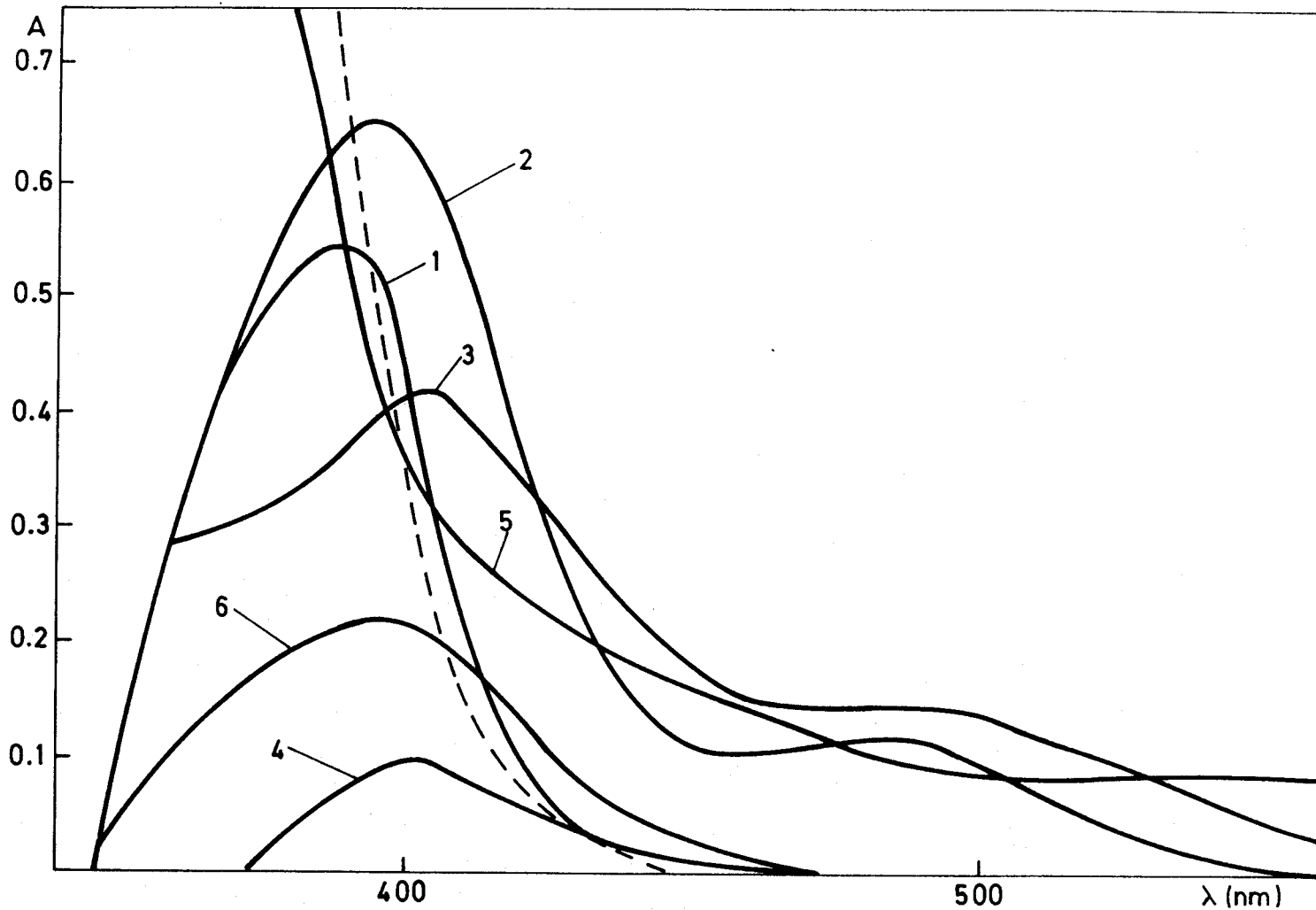


Figura 50.- Reaccionabilidad de DPSC en medio amónico-amoniaco de pH 10,5. 2,5 ml de DPSC al 0,1% en dimetilformamida; 46% de dimetilformamida.

1.- Zn(II) 1 ppm; 2.- Ni(II) 1 ppm; 3.- Co(II) 2 ppm; 4.- Cd(II) 2 ppm; 5.- Fe(II) y Fe(III) 2 ppm;
6.- V(V) 2 ppm.

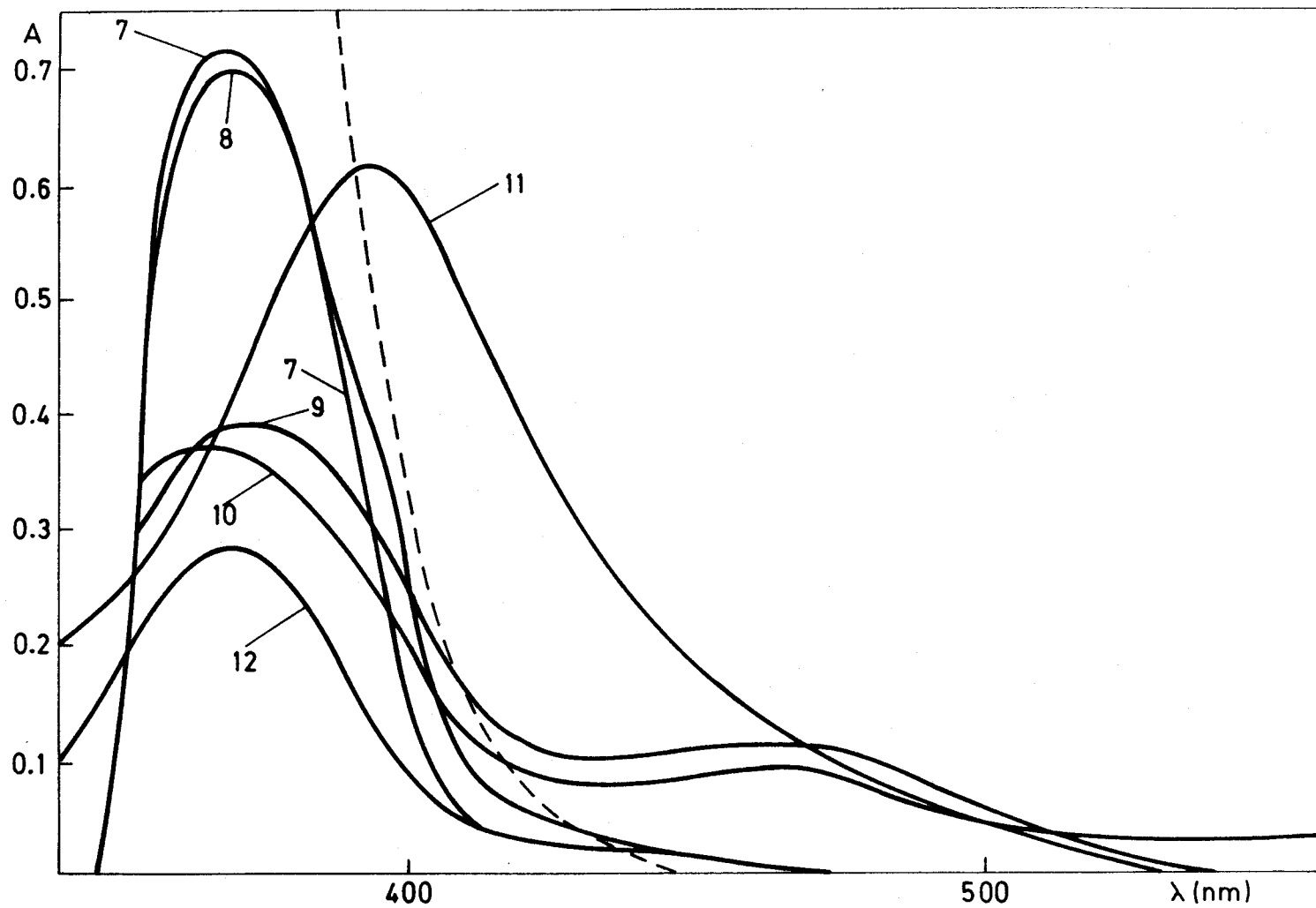


Figura 50.- Continuación.

7.- Mg(II) 3 ppm; 8.- Ca(II) 20 ppm; 9.- Cu(II) 2 ppm; 10.- Cu(I) 2 ppm; 11.- Mn(II) 2 ppm;
12.- Cr(VI) 4 ppm.

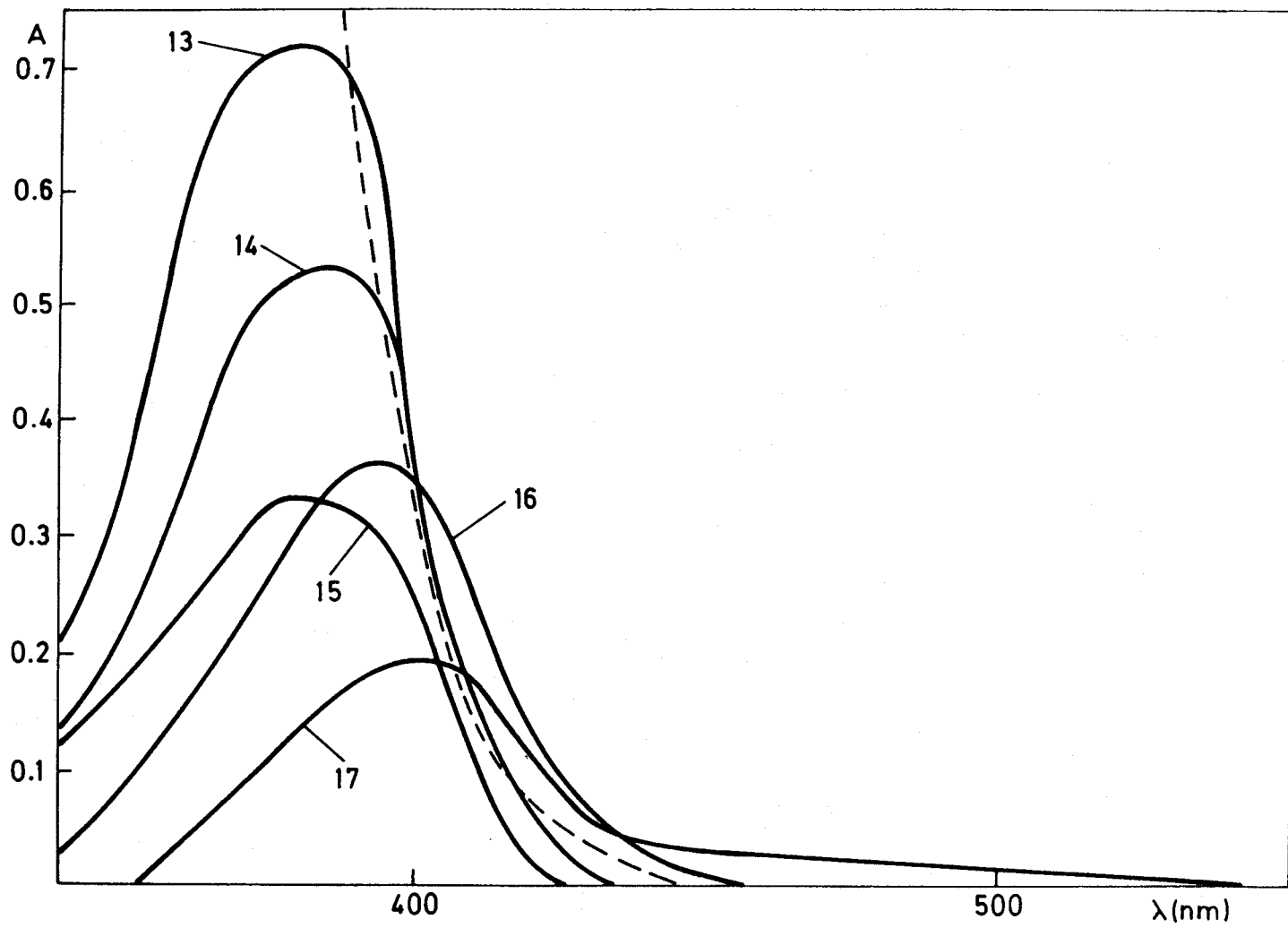


Figura 50.- Continuación.

13.- Al(III) 0,1 ppm; 14.- Ga(III) 0,5 ppm; 15.- In(III) 1 ppm; 16.- Pb(IV) 4 ppm;
17.- Zr(IV) 4 ppm.

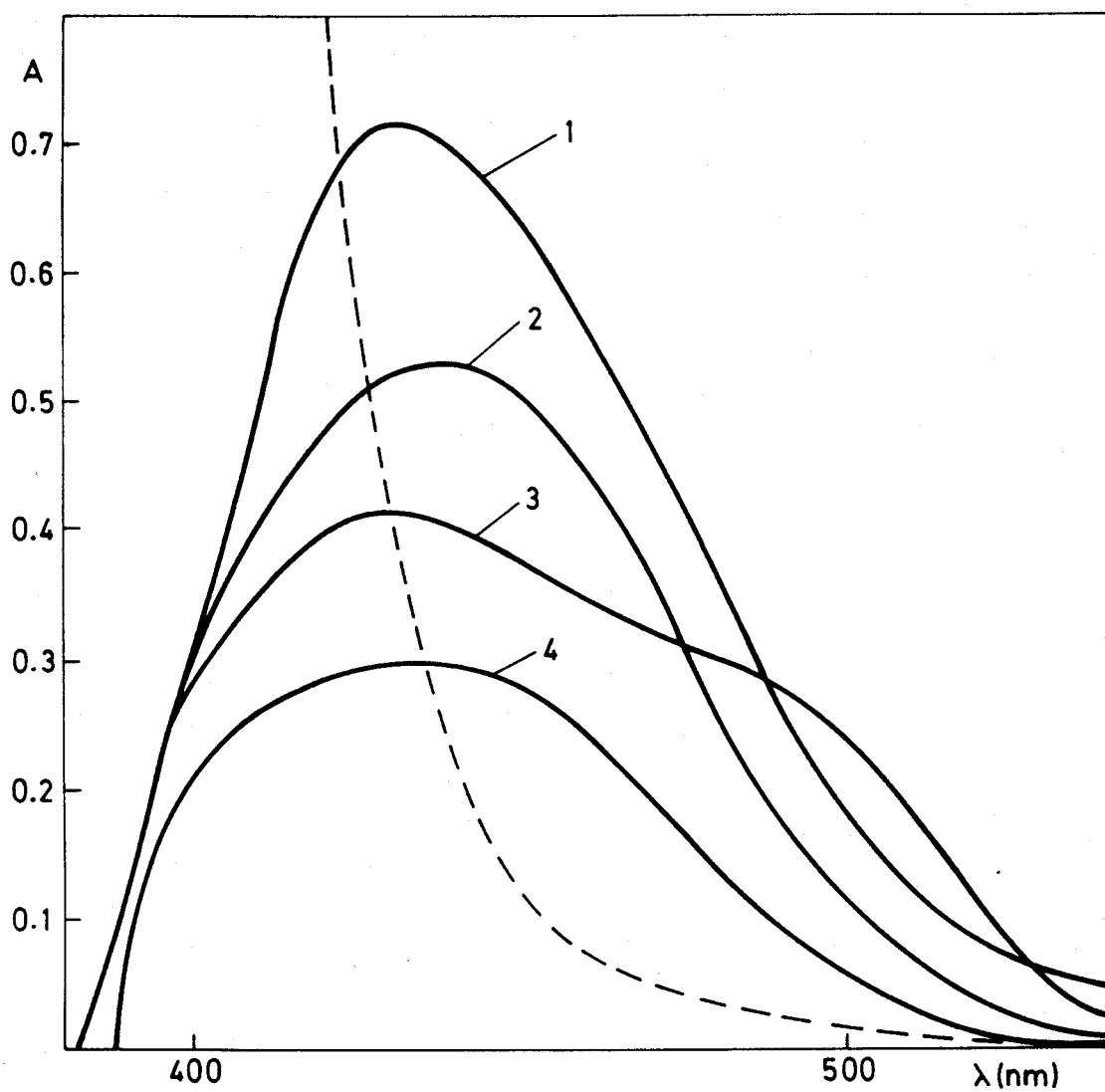


Figura 51.- Reaccionabilidad de DPST a pH 1,5. 2,5 ml de DPST al 0,1% en dimetilformamida; 30% de dimetilformamida.

1.- Co(II) 1 ppm; 2.- Ni(II) 1 ppm; 3.- Pd(II) 2 ppm; 4.- Hg(II) 3 ppm.

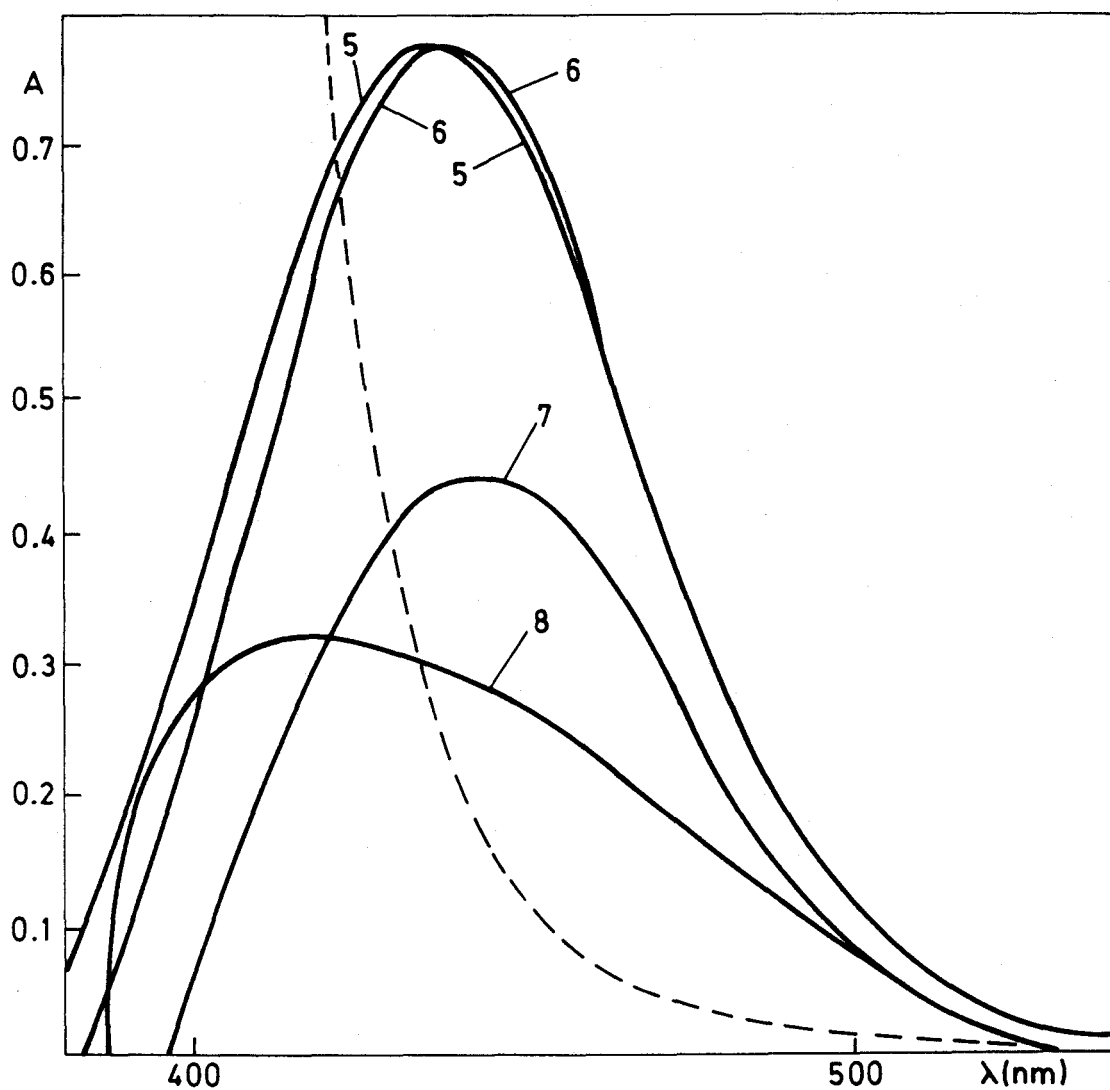


Figura 51.- Continuación.

5.- Cu(I) 2 ppm; 6.- Cu(II) 2 ppm; 7.- Bi(III) 3 ppm;

8.- V(V) 3 ppm.

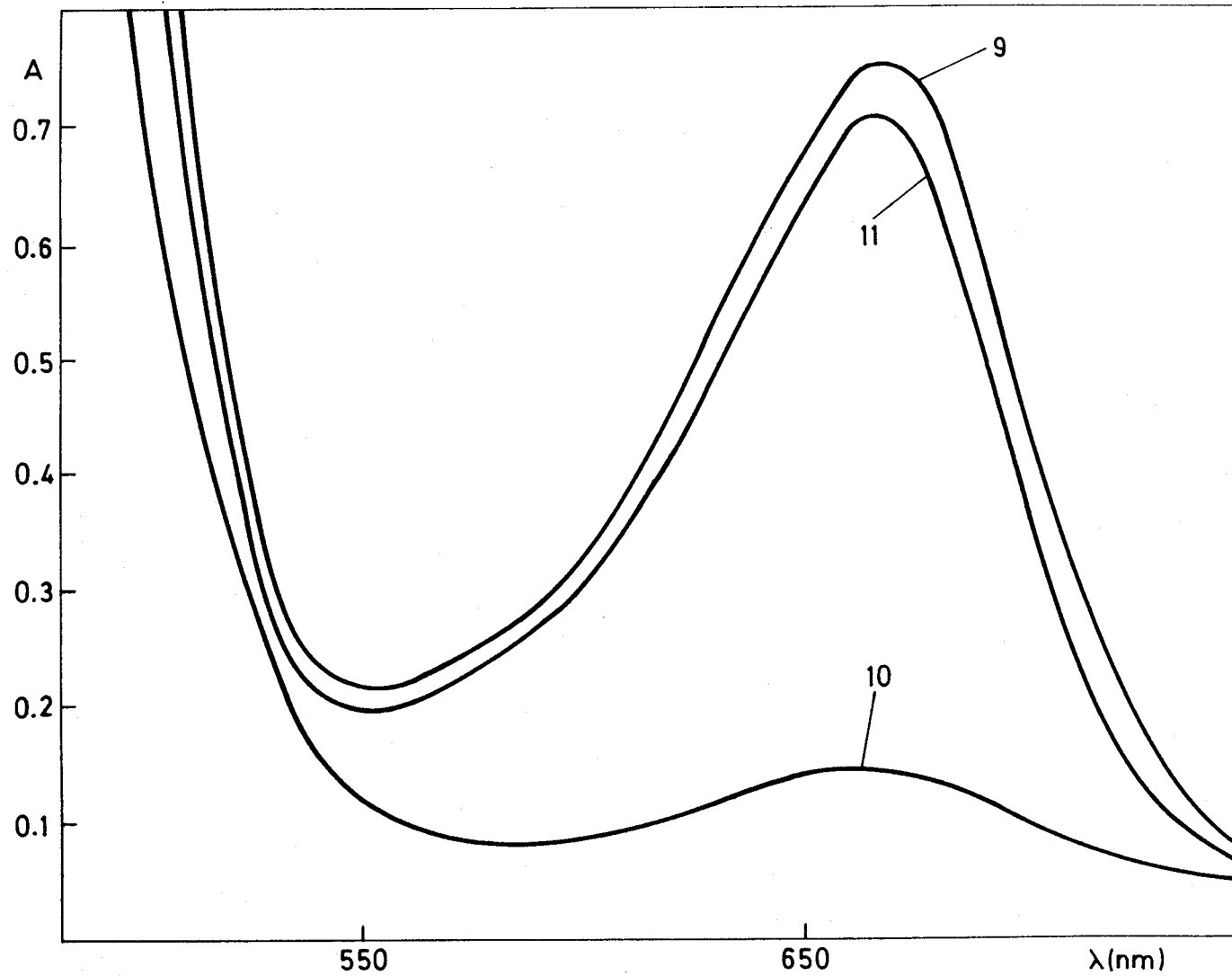


Figura 51.- Continuación.

9.- Fe(II); 10.- Fe(III) inicialmente; 11.- Fe(III) después de 1 h de añadir el reactivo.
3 ppm de catión en todos los casos.

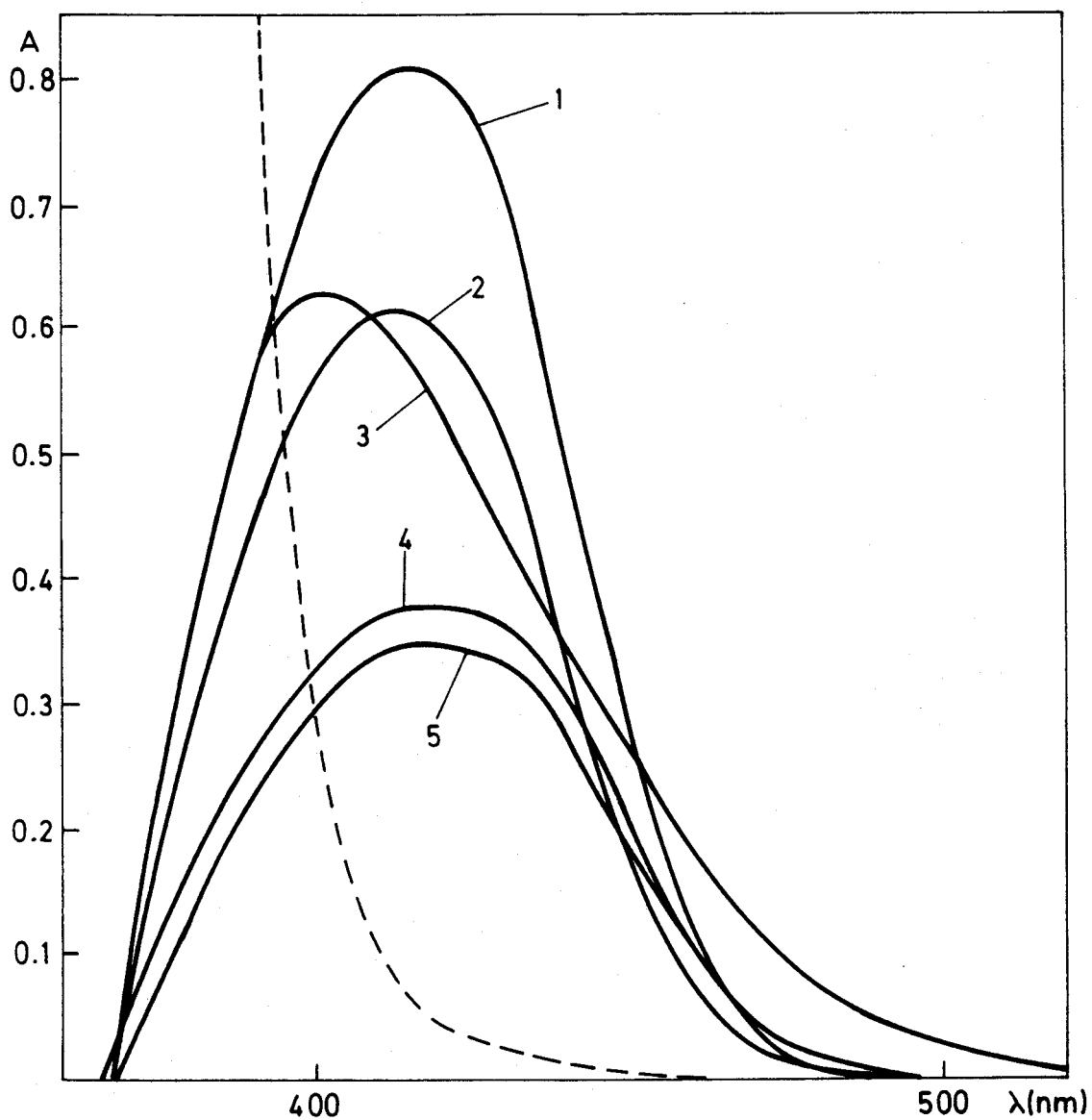


Figura 52.- Reaccionabilidad de DPST en medio acético-acetato de pH 5,4. 2,5 ml de DPST al 0,1% en dimetilformamida; 30% de dimetilformamida.

1.- Zn(II) 0,75 ppm; 2.- Cd(II) 1 ppm; 3.- Hg(II) 3 ppm;
 4.- Pb(II) 4 ppm; 5.- Bi(III) 1 ppm.

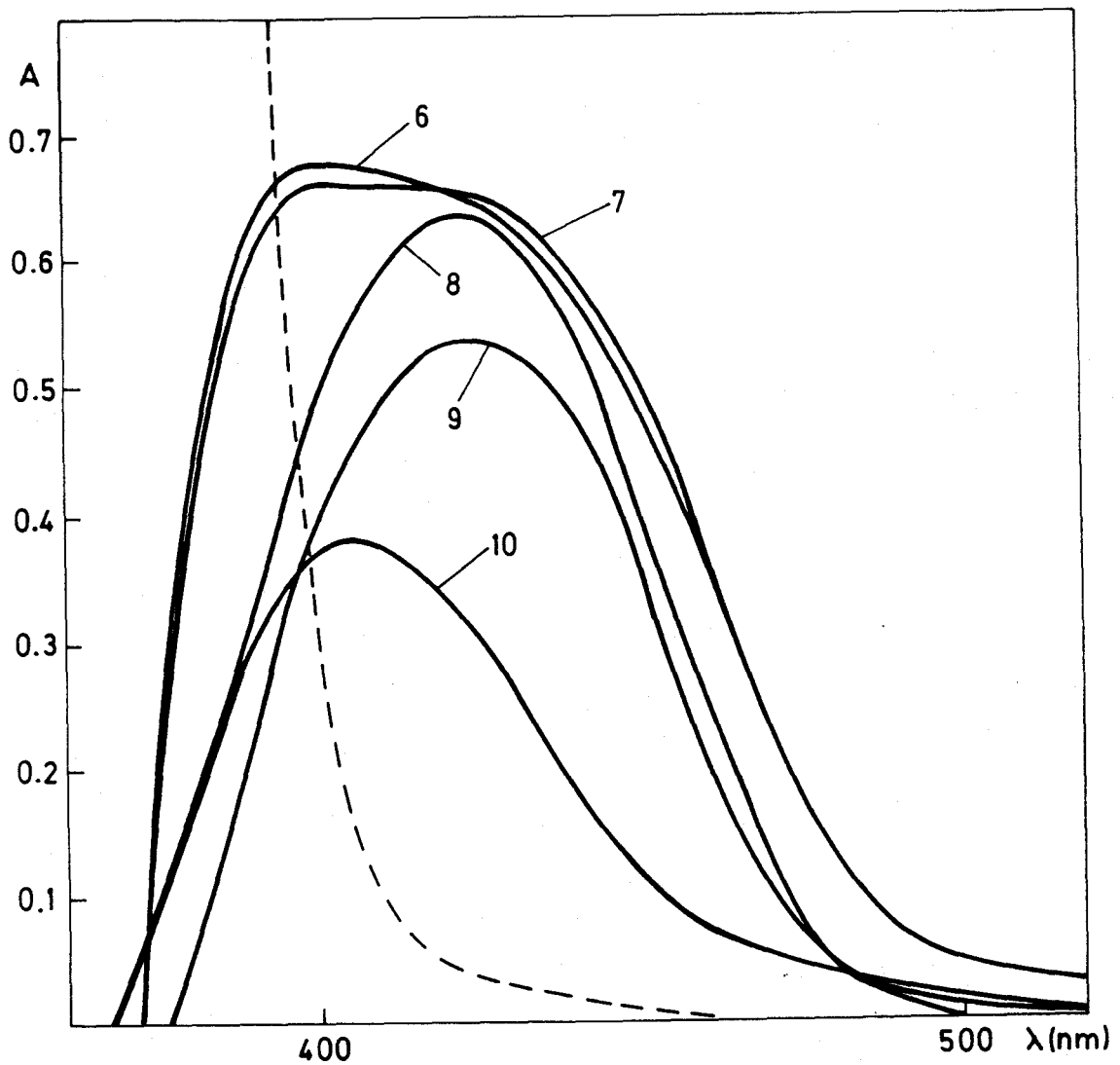


Figura 52.- Continuación.

6.- Cu(II) 2 ppm; 7.- Cu(I) 2 ppm; 8.- Ga(III) 0,5 ppm;
9.- In(III) 1 ppm; 10.- V(V) 1 ppm.

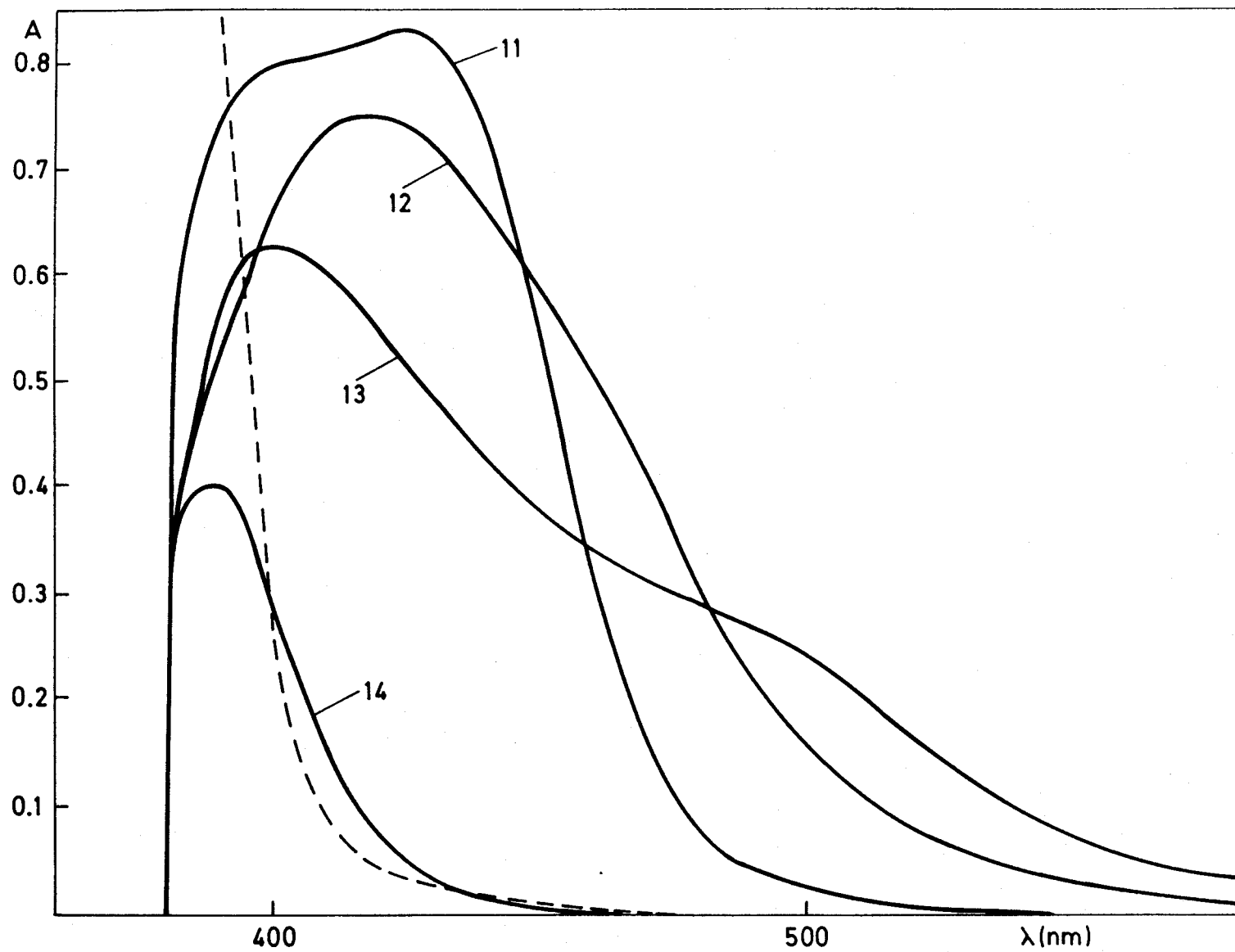


Figura 52.- Continuación.

11.- Ni(II) 1 ppm; 12.- Co(II) 1 ppm; 13.- Pd(II) 2 ppm; 14.- Rh(IV) 1 ppm.

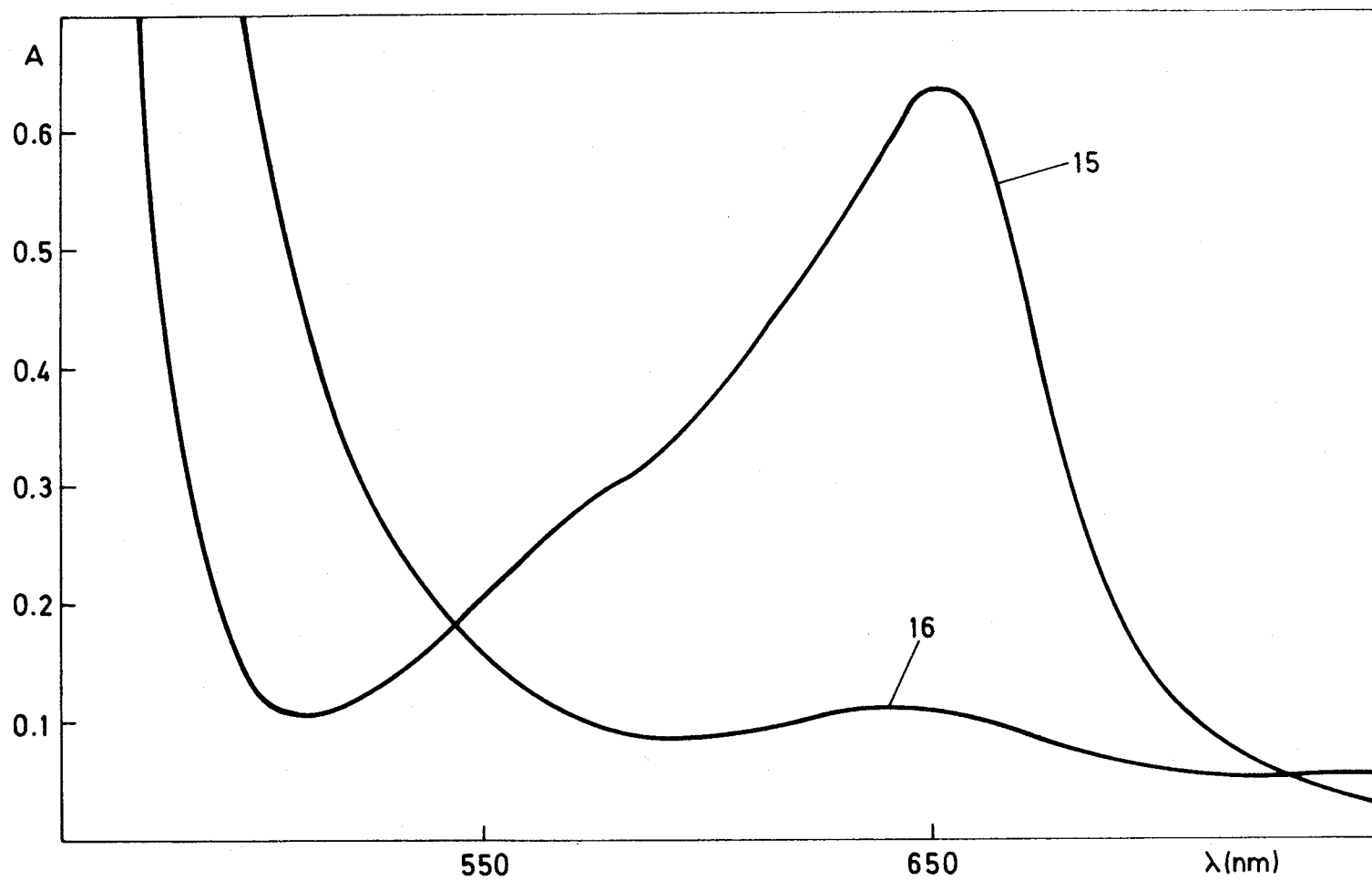


Figura 52.- Continuación.

15.- Fe(II) 3 ppm; 16.- Fe(III) 3 ppm (inicialmente).

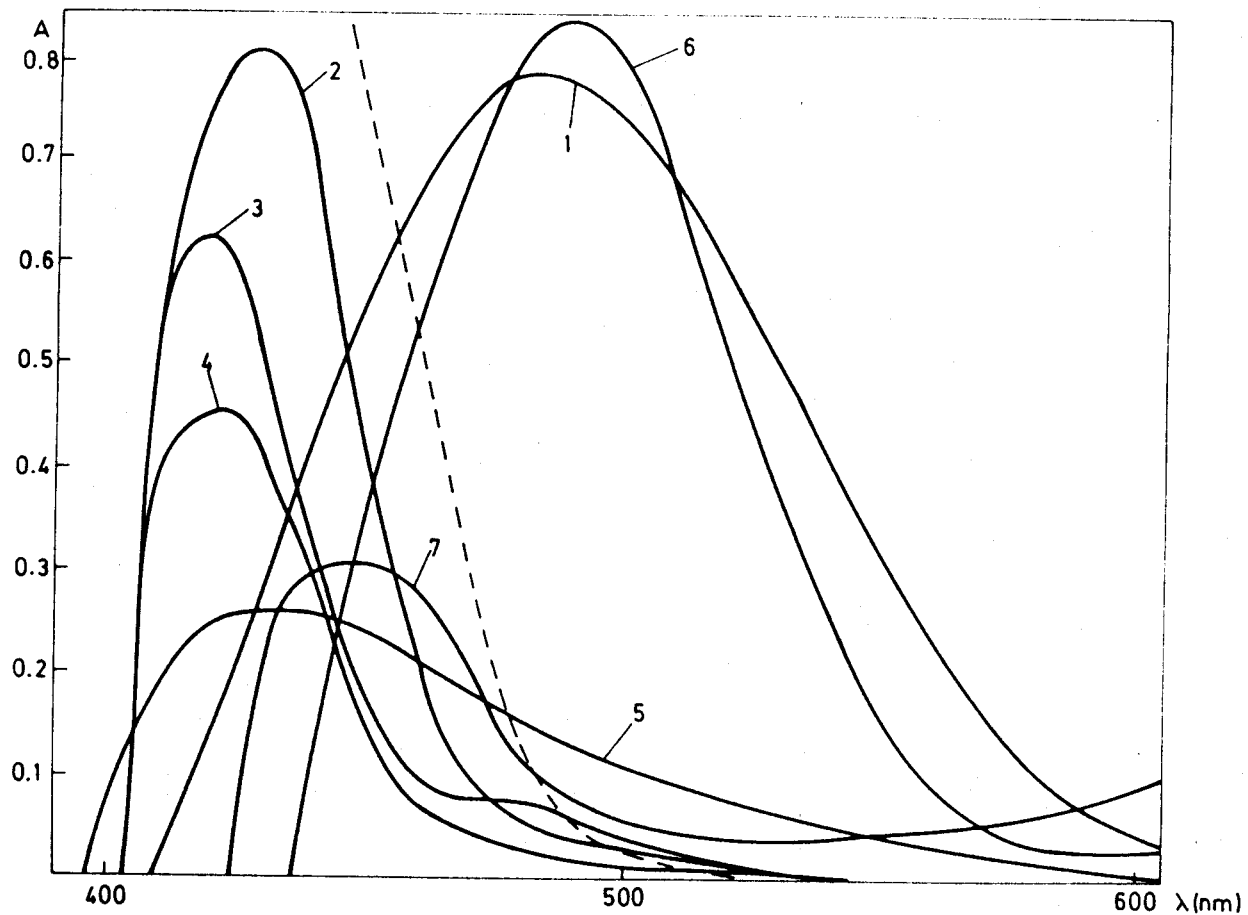


Figura 53.- Reaccionabilidad de DPST en medio amónico-amoniaco de pH 10,5. 2,5 ml de DPST al 0,1% en dimetilformamida; 30 % de dimetilformamida.

1.- Co(II) 0,75 ppm; 2.- Zn(II) 1 ppm; 3.- Hg(II) 4 ppm; 4.- Cd(II) 1 ppm; 5.- Bi(III) 1 ppm;
6.- Fe(III) 0,75 ppm; 7.- Fe(II) 0,5 ppm.

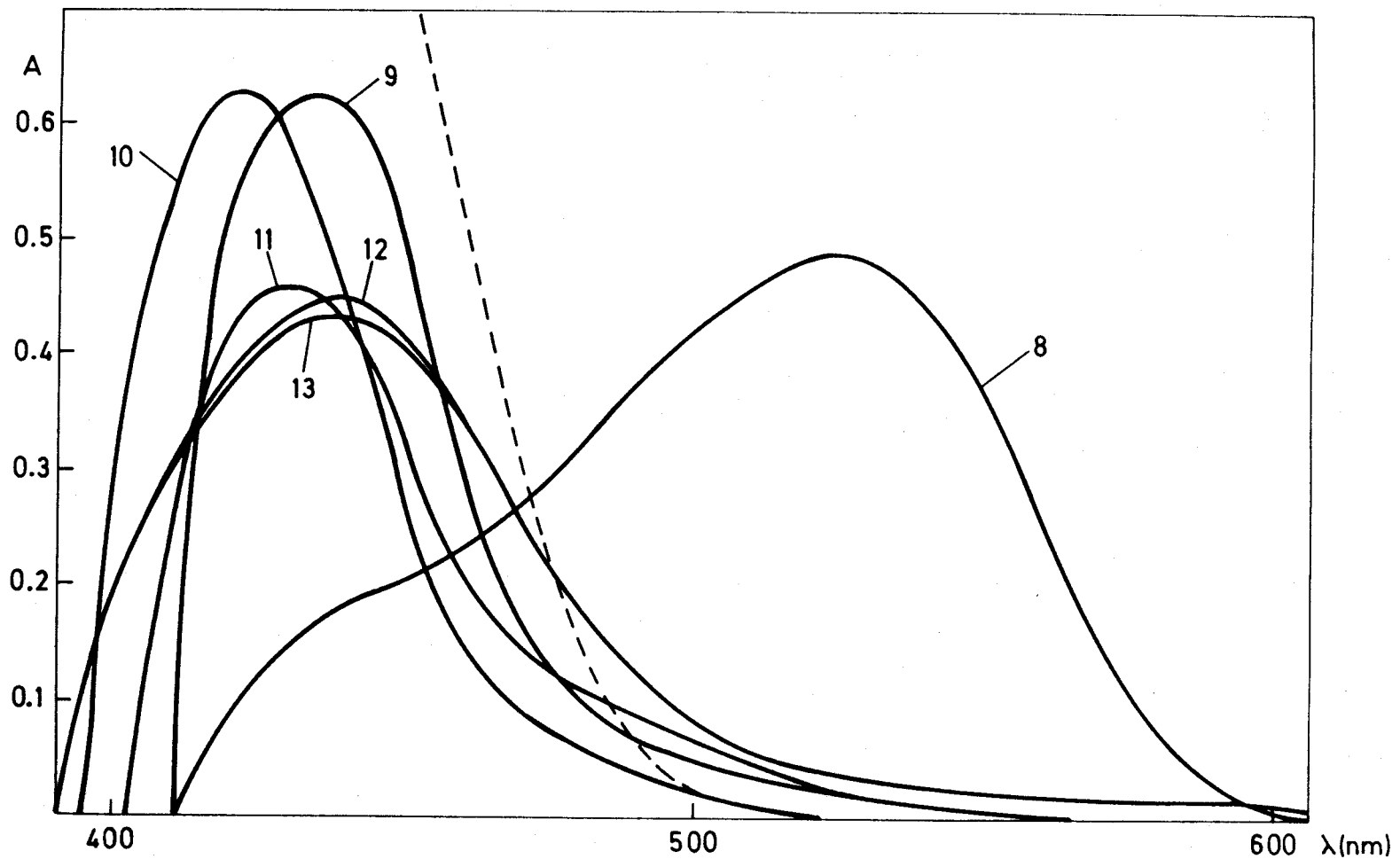


Figura 53.- Continuación.

8.- Pd(II) 2 ppm; 9.- Ni(II) 1 ppm; 10.- Pb(II) 4 ppm; 11.- Mn(II) 2 ppm;
 12.- Cu(I) 2 ppm; 13.- Cu(II) 2 ppm.

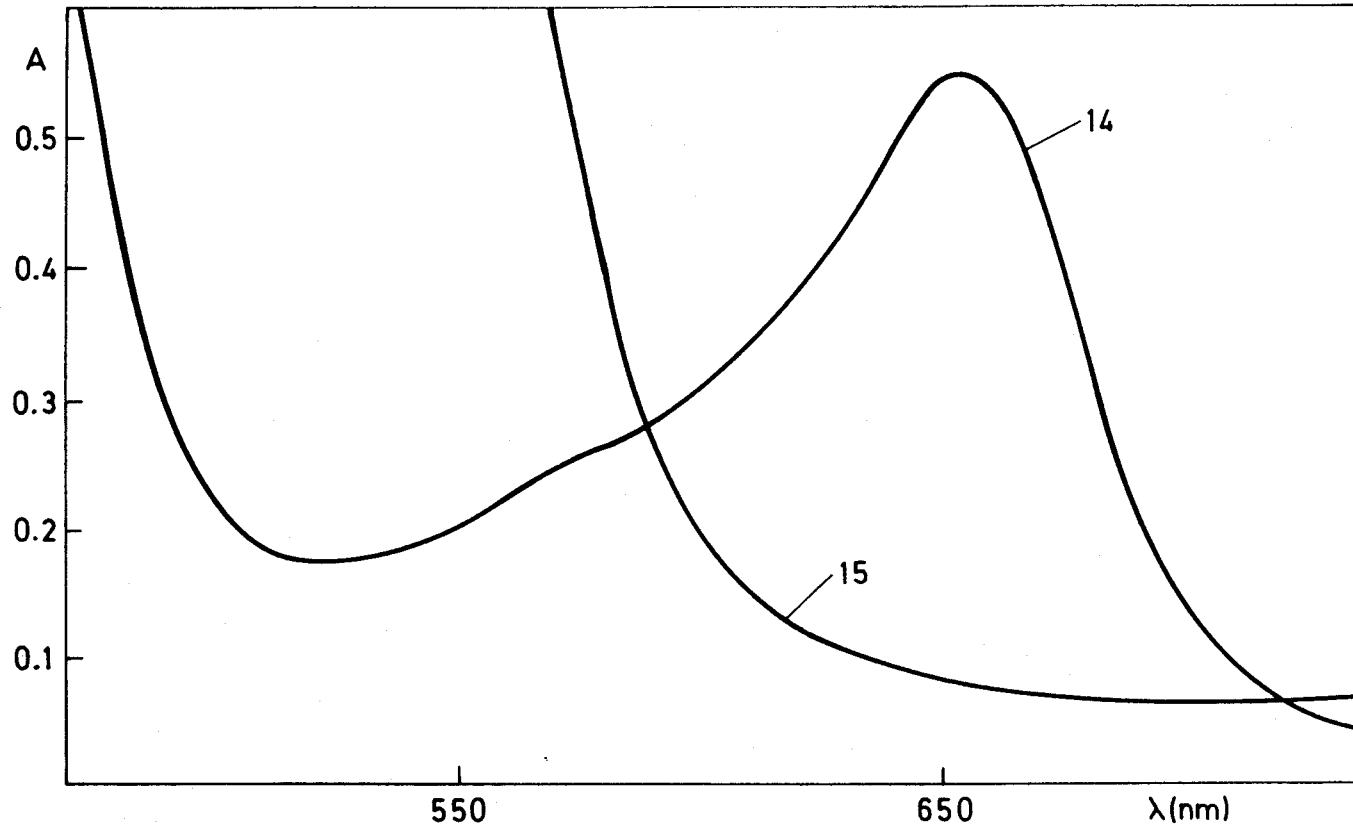


Figura 53.- Continuación.

14.- Fe(II) 3 ppm; 15.- Fe(III) 3 ppm.

Tabla 24. Características fotométricas de los complejos en medio acético-acetato.

Cación	DPSC		DPST	
	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$
Fe(II)	359	6,1	390 651(h)	71,1 12,1
Co(II)	403 488(h)	24,3 7,4	419	44,7
Ni(II)	395	36,5	424	48,7
Cu(II)	377	10,0	400	21,5
Zn(II)	395 506(h)	29,9 2,6	417	60,5
Cd(II)	---	---	413	58,9
Pd(II)	376 496(h)	20,6 6,5	400 490(h)	33,7 14,4
V(V)	379	10,0	404	19,5
Hg(II)	---	---	401	42,6
Bi(III)	---	---	421	79,9
Ga(III)	384	39,9	423	88,8
In(III)	404	28,9	424	62,6
Pb(II)	---	---	419	18,8

En medio ácido (pH 1,5), el reactivo DPSC forma complejos coloreados con Cu(I) y (II), Co(II) y Pd(II), y DPST con Cu(I) y (II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Hg(II), Bi(III) y V(V). Estas reacciones serían bastante selectivas, pero no se han comprobado sus estabilidades.

En medio alcalino, las reacciones carecen de interés por la fuerte absorción del blanco.

Debido a que la estructura de los reactivos estudiados en la presente Memoria, DPSC y DPST, es intermedia entre las correspondientes carbo y tiocarbhidrazonas del salicilaldehído (10) y de la dipiridilcetona (9, 14), es interesante realizar un estudio comparativo con estos compuestos, así como con los reactivos asimétricos derivados del salicil y picolinaldehído (18), todos sintetizados con anterioridad en nuestro Departamento.

En las Tablas 25 y 26 se comparan los valores del máximo de absorción y de la absortividad molar de los quelatos en medio acético-acetato.

Puede observarse que, en general, las longitudes de onda de máxima absorción de los quelatos formados por el reactivo DPTH son las más elevadas. Los complejos formados por DPST absorben a longitudes de onda intermedias entre DPTH y PST; siendo los complejos formados por SATCH los que absorben a longitudes de onda más bajas. Esto parece indicar, que la presencia de mayor número de anillos de piridina en la estructura de los reactivos desplaza batocrómicamente las longitudes de onda de máxima absorción de los quelatos que estos reactivos puedan formar con iones metálicos.

Respecto a las absortividades molares, se observa que, el reactivo DPST forma quelatos con absortividades molares, en general, del mismo orden que PST, siendo más bajas las de los complejos formados por DPTH, reactivo que no tiene anillo fenólico en su estructura. El reactivo SATCH, que no posee ningún nitrógeno piridínico en su estructura, es el que forma quelatos con valores de absortividad molar más inferiores. Esto parece indicar, que la presencia del anillo fenólico (más cromóforo que el piridínico), produce un efecto hiperocrómico en la absorción de los complejos formados por DPST y PST respecto a DPTH.

Este hecho podría atribuirse a dos causas: a) No siempre son utilizados todos los nitrógenos piridínicos en la coordinación -- (10,9,14,18).

Tabla 25 . Características fotométricas de los complejos en medioacético-acetato.

Cación	$\frac{DPSC}{\epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{DPKCH(a)}{\epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{SACH(b)}{\epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{PSC(c)}{\epsilon \times 10^{-3}}$	
	λ_{max}		λ_{max}		λ_{max}		λ_{max}	
Fe(II)	359	6,1	---	---	550	4,4	380	12,5
Co(II)	403 488	24,3 7,4	454	29,4	380	7,6	445	12,5
Ni(II)	395	36,5	---	---	384	14,6	380	14,7
Cu(II)	377	10,0	362	10,2	380	8,2	370	7,3
Zn(II)	395 506(h)	29,9 2,6	394	20,0	386	13,0	385	11,6
Pd(II)	376 496(h)	20,6 6,5	370 500	17,9 8,9	394	8,5	370	16,5
V(V)	379	10,0	415	4,2	388	14,2	380	9,6
In(III)	404	28,9	495	28,2	---	---	---	---
Ga (III)	384	39,9	495	13,3	385	6,6	---	---

(a) Carbohidrazona de la dipiridilcetona (Ref. 9)

(b) Carbohidrazona del salicilaldehído (Ref. 10)

(c) Carbohidrazona asimétrica del salicil y picolinaldehído (Ref. 18)

Tabla 26 . Características fotométricas de los complejos en medio acético-acetato.

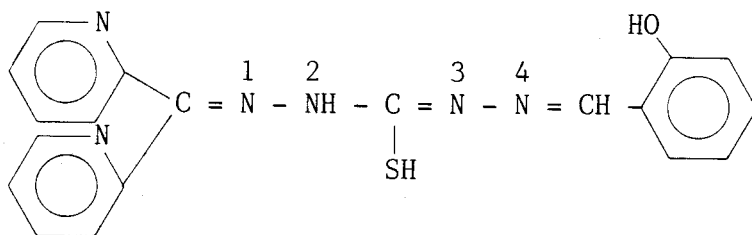
Cación	$\frac{DPST}{\lambda_{max} \epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{DPTH(a)}{\lambda_{max} \epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{SATCH(b)}{\lambda_{max} \epsilon \times 10^{-3}}$		$\frac{PST(c)}{\lambda_{max} \epsilon \times 10^{-3}}$	
	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-3}$
Fe(II)	651	12,1	670	9,2	550	4,0	635	5,6
Co(II)	419	44,7	410 480	52,9 42,8	410	27,3	410	50,9
Ni(II)	424	48,7	410	50,1	420	18,4	405	51,7
Cu(II)	400	21,5	420	28,0	400	22,2	410	18,0
Zn(II)	417	60,5	415	60,1	390	19,6	410	67,5
Cd(II)	413	58,9	415	56,4	---	---	410	64,0
Pd(II)	400 490(h)	33,7 14,4	414	29,2	390	12,0	400	24,5
V(V)	404	19,5	450	13,2	396	19,3	400	15,9
Hg(II)	401	42,6	404	45,1	382	37,1	400	64,2
Bi(III)	421	79,9	420	53,3	---	---	415	50,2
Ga(III)	423	88,8	420	30,7	---	---	---	---
In(III)	424	62,6	420	45,1	404	47,6	415	63,4
Pb(II)	419	18,8	430	19,9	---	---	410	16,6

(a) Tiocarbohidrazona de la dipiridilcetona (Ref.14)

(b) Tiocarbohidrazona del salicilaldehido (Ref.10)

(c) Tiocarbohidrazona asimétrica del salicil y picolinaldehido (Ref. 18)

b) Suponer que en la forma tiolizada el doble enlace se produce con el nitrógeno 3 y no con el 2 (o al menos se produce preferentemente con el nitrógeno 3), lo cual da lugar a que la conjugación de la molécula se extienda hasta el anillo fenólico



El reactivo podría comportarse como ligando tetradentado a través de los nitrógenos piridínicos, el nitrógeno 1, y el átomo de azufre, actuando el resto de la molécula como cromóforo.

El reactivo SATCH que no posee ningún grupo coordinante adicional, nitrógeno piridínico, es el que forma complejos con los iones metálicos con valores de absorptividad molar mas bajos y con máximos de absorción más desplazados al UV.

Aunque no se poseen datos experimentales que confirmen estas hipótesis, se puede concluir que el reactivo DPST reúne en su molécula dos nitrógenos piridínicos, que hacen que los complejos tengan un máximo de absorción desplazado batocrómicamente respecto a PST y SATCH, y posee las propiedades cromóforas del anillo fenólico que hace que sus reacciones con los iones metálicos tengan mayor absorptividad molar que las de los reactivos DPTH y SATCH.

Para el reactivo DPSC se observa un ligero desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de los complejos formados respecto a PSC.

En general, las características fotométricas de los cuatro reactivos comparados son análogas, posiblemente debido a que la forma enolizada no se alcanza hasta pH superiores.

CAPITULO III

DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE Zn(II) CON DPST

La mayoría de los reactivos propuestos en la bibliografía para la determinación de zinc (1, 107-109), no tienen una adecuada selectividad o requieren de la técnica de extracción líquido-líquido, y muchos de ellos no son comerciales. La ditizona (107-108) es, sin duda, el más ampliamente utilizado, pudiéndose conseguir que la determinación de zinc sea selectiva mediante la utilización de agentes enmascarantes. Sin embargo, el método es muy laborioso y tedioso, obteniéndose desviaciones estandar superiores al 10%.

La sensibilidad de la reacción Zn-DPST, análoga a la ditizona así como, la sensibilidad del quelato en mezcla agua-dimetilformamida, evitándose la técnica extractiva, justifican el que en la presente Memoria se determinen las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de zinc.

Espectro de absorción y estabilidad del sistema Zn(II)-DPST

El reactivo DPST forma con zinc un complejo de color amarillo, que presenta máxima absorción a 417 nm (Fig. 54). El quelato se forma inmediatamente al añadir disolución de reactivo en dimetilformamida sobre disolución de Zn(II), siendo necesario añadir un exceso de dimetilformamida para que no precipite la muestra con el tiempo.

Se ha estudiado la estabilidad del sistema Zn-DPST durante 24h. a pH 7, 5 y 3 trazándose los espectros UV-visible en función del tiempo. Se comprueba que el espectro del quelato no sufre variación en el tiempo estudiado.

A continuación se estudian las distintas variables que puedan afectar a la reacción, con vistas a la optimización del método.

Influencia del pH

El estudio de la curva absorbancia-pH del complejo Zn-DPST, permite determinar la zona de pH más adecuada para la determinación del ión.

El estudio se ha realizado a tres longitudes de onda: una de máxima absorción (417 nm) y otras dos longitudes de onda mayores que disminuyen la absorción del reactivo (425 y 440 nm).

El pH de las muestras se ha ajustado con HCl o KOH, asegurando una exacta concordancia de valores entre la muestra y el blanco corres-

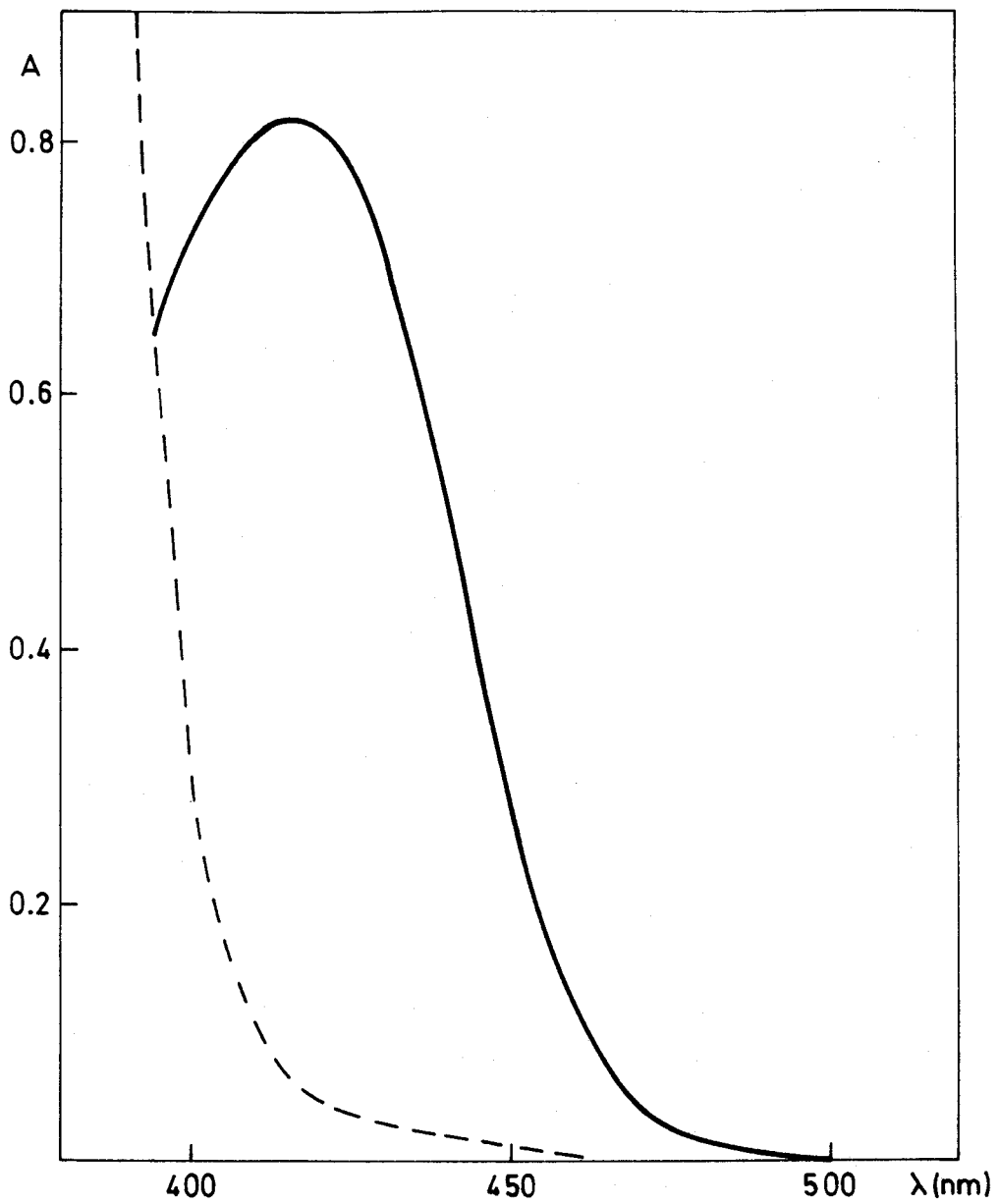


Figura 54.- Espectro de absorción del sistema Zn(II)-DPST a pH 5,0.
0,75 ppm de Zn(II); 2,5 ml de DPST al 0,1% ; 30% de dimetilformamida.

pondiente.

Todo el estudio se ha realizado en un medio que contenía un 30% de dimetilformamida, lo cual evita la precipitación del reactivo y del complejo, y se utilizaron 2,5 ml de DPST al 0,1% en dimetilformamida.

En las Figuras 55 y 56 se han representado las curvas absorbancia-pH del quelato. La absorbancia disminuye por encima de pH 8 y por debajo de pH 5, debido a la fuerte absorción del reactivo a esos pH.

La zona óptima del pH, en las condiciones experimentales mencionadas, está comprendida entre 5,5 y 7,5.

Puede observarse que el complejo se destruye por debajo de pH 3, posiblemente debido a la protonación del nitrógeno piridínico.

Influencia de la disolución reguladora y de la fuerza iónica

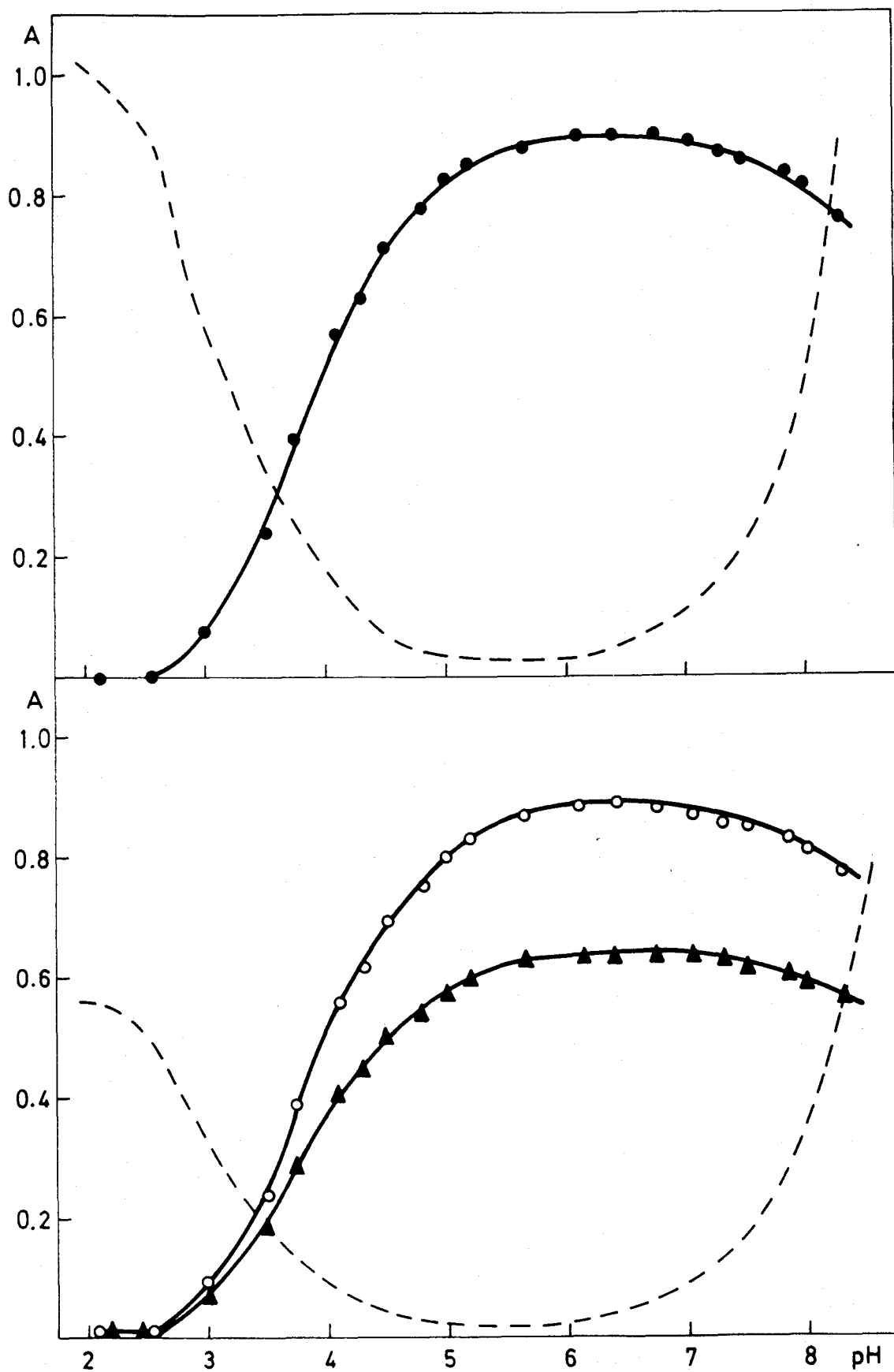
Para conseguir un pH comprendido en la zona óptima, se eligió la disolución reguladora acético-acetato sódico de pH 5,3 descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicho tampón (0,1-8 ml) no ejercen influencia sobre la absorbancia del quelato, por lo que en el estudio posterior se usaron 5 ml de disolución reguladora. El pH aparente alcanzado por las muestras es de $5,8 \pm 0,1$, debido al contenido en dimetilformamida de las mismas.

Se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la formación del complejo, preparando muestras con cantidades crecientes de KCl 1 M y KNO_3 1 M, comprobándose que no ejerce influencias significativas en la absorbancia. En el estudio posterior no se añadió agente salino.

Cantidad óptima de reactivo

Se estudia la cantidad óptima de reactivo, preparando una serie de muestras que contienen todas ellas 0,52 ppm de Zn, 5 ml de tampón acético-acetato sódico, dimetilformamida hasta un 30%, y cantidades variables de reactivo al 0,1% en dimetilformamida (0,1-7 ml).

El desarrollo de la coloración es máxima cuando la relación DPST/Zn(II) es igual o superior a 15, por lo que en todas las experiencias posteriores se usaron 2,5 ml de disolución de DPST al 0,1%, lo cual supone una relación DPST/Zn(II) de 35 aproximadamente.



Figuras 55 y 56 .- Curva absorbancia-pH del complejo Zn-DPST. Zn(II)=0,78 ppm
 ● 417 nm; ○ 425 nm; ▲ 440 nm; línea discontinua: blanco
 frente a agua a 417 y 425 nm.

Efecto del porcentaje de dimetilformamida

El porcentaje de dimetilformamida no afecta apreciablemente a la medida de la absorbancia, mientras que el pH se mantenga dentro de los límites de la zona óptima.

Puede observarse que las muestras con bajo contenido de disolvente precipitan con el tiempo.

Se ha elegido por ello un 30% de dimetilformamida, como proporción más conveniente, pues resulta suficiente para impedir la precipitación tanto del reactivo como del complejo. El pH aparente de esta mezcla correspondiente a un pH real de 5,3, es de $5,8 \pm 0,1$.

A este pH, un blanco que contiene 2,5 ml de disolución de reactivo al 0,1%, y un 30% de dimetilformamida, presenta una absorbancia frente a agua de $0,039 \pm 0,010$, $0,028 \pm 0,010$, y $0,017 \pm 0,010$ a 417, 425 y 440 nm.

Orden de adición

Se ha comprobado la influencia del orden de adición en la formación del complejo, preparando muestras en las cuales se cambió en todas las formas posibles el orden de adición del zinc, reactivo y tampón. Se observó que dicho orden es indiferente en la medida de la absorbancia. Se eligió la secuencia: zinc, reactivo y tampón.

Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de zinc con DPST

Como consecuencia de los resultados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento para la determinación de zinc con DPST:

Técnica.- En matraces de 25 ml, se pipetea la disolución de zinc a determinar. Se añaden 2,5 ml de disolución de DPST al 0,1% en dimetilformamida y 5 ml de dimetilformamida. Se agregan 5 ml de tampón acético-acetato sódico de pH 5,3 y se enrasa con agua. Se mide la absorbancia a 417, 425 y 440 nm, frente a blanco preparado de igual forma pero sin catión.

Estequiometría

Se han utilizado los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas o de Job (110), con objeto de averiguar la naturaleza del complejo Zn(II)-DPST formado en disolución.

Para llevar a cabo el método de la razón molar, se mantiene constante la cantidad de ión metálico (0,8 ppm de Zn(II)) y se van añadiendo cantidades crecientes de reactivo (111).

Para el método de Job, se preparan una serie de disoluciones en las que la suma de las concentraciones de los dos reactantes, catión y ligando, se mantiene constante, a la par que se varía la razón de sus concentraciones.

La adecuada representación gráfica, para ambos casos, da lugar a dos líneas rectas que se cortan en un punto cuya coordenada sobre el eje de abcisas da la relación en que los reactantes se combinan para formar el producto.

El estudio se ha realizado siguiendo el procedimiento recomendado, a las tres longitudes de onda mencionadas, y los resultados obtenidos aparecen en las Figuras 57 a 60. De ellas se deduce que la relación ión metálico:reactivo corresponde a una estequiometría 1:2.

Ley de Beer. Gráfico de Ringbom

Se estudia la influencia de la concentración de ión metálico sobre las medidas de absorbancia preparando una serie de muestras en las condiciones óptimas operatorias, con cantidades variables de zinc(II). Los resultados se recogen en la Tabla 27, y están representados en las Figuras 61, 63 y 65, donde puede observarse el cumplimiento de la Ley de Beer desde 0 a 1,0 ppm, para las tres longitudes de onda estudiadas. El tratamiento estadístico indica que las rectas responden a las ecuaciones:

$$y = 0,926 x + 0,014 \quad y = 0,899 x + 0,014 \quad y = 0,646 x + 0,014$$

para 417, 425 y 440 nm respectivamente. El coeficiente de absorptividad molar resultante es de $6,1 \times 10^4$, $5,9 \times 10^4$ y $4,2 \times 10^4$ $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, valor que a 417 nm puede compararse favorablemente con el de otros complejos de zinc usados en análisis espectrofotométrico (Tabla 33). La sensibilidad según Sandell (1), es de $0,0011 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ a 417 nm.

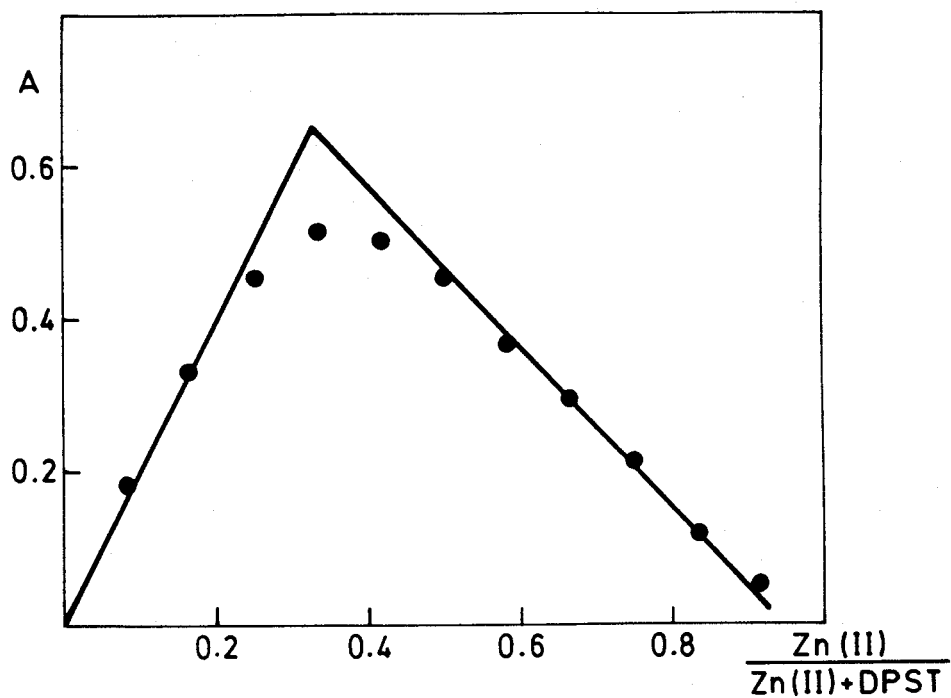


Figura 57.

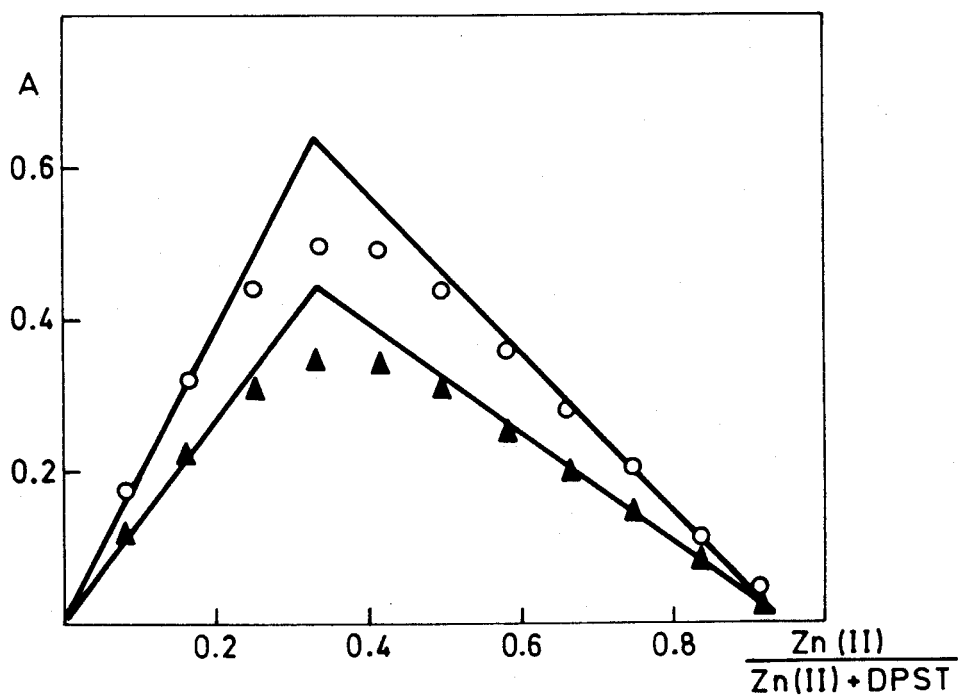
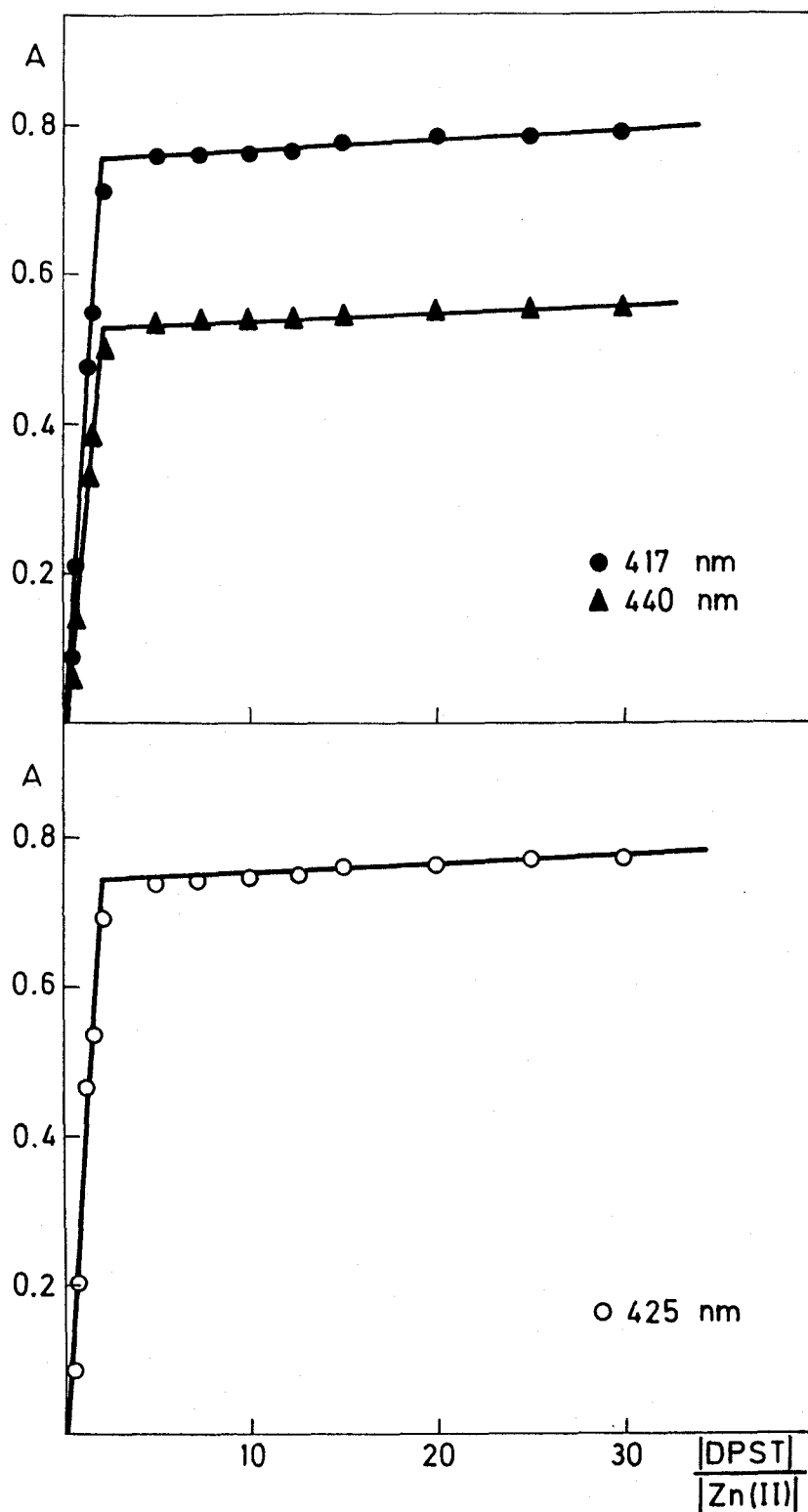


Figura 58.

Estequiometría del complejo Zn(II)-DPST, por el método de Job a pH 5,8. $Zn(II) + DPST = 7,34 \times 10^{-5} M$
 ● 417 nm; ○ 425 nm; ▲ 440 nm.



Figuras 59 y 60.- Estequiometría del complejo Zn(II)-DPST por el método de la razón molar a pH 5,8. Zn(II) = 0,8 ppm.

Tabla 27. Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-DPST.

ppm Zn(II)	A/%T (417nm)	A/%T (425nm)	A/%T (440nm)	log ppm Zn(II)
0,10	0,109/78,2	0,106/78,8	0,080/83,7	-1,00
0,21	0,206/62,0	0,200/62,8	0,147/71,1	-0,68
0,31	0,303/49,4	0,295/50,4	0,215/60,6	-0,51
0,42	0,397/40,0	0,386/41,0	0,281/52,3	-0,38
0,52	0,495/31,8	0,482/32,8	0,351/44,5	-0,28
0,62	0,597/25,3	0,581/26,3	0,421/37,9	-0,21
0,73	0,692/20,3	0,672/21,3	0,486/32,7	-0,14
0,83	0,782/16,5	0,759/17,4	0,550/28,2	-0,08
0,94	0,884/13,1	0,859/13,8	0,621/24,0	-0,03
1,04	0,976/10,6	0,948/11,3	0,684/20,7	0,02

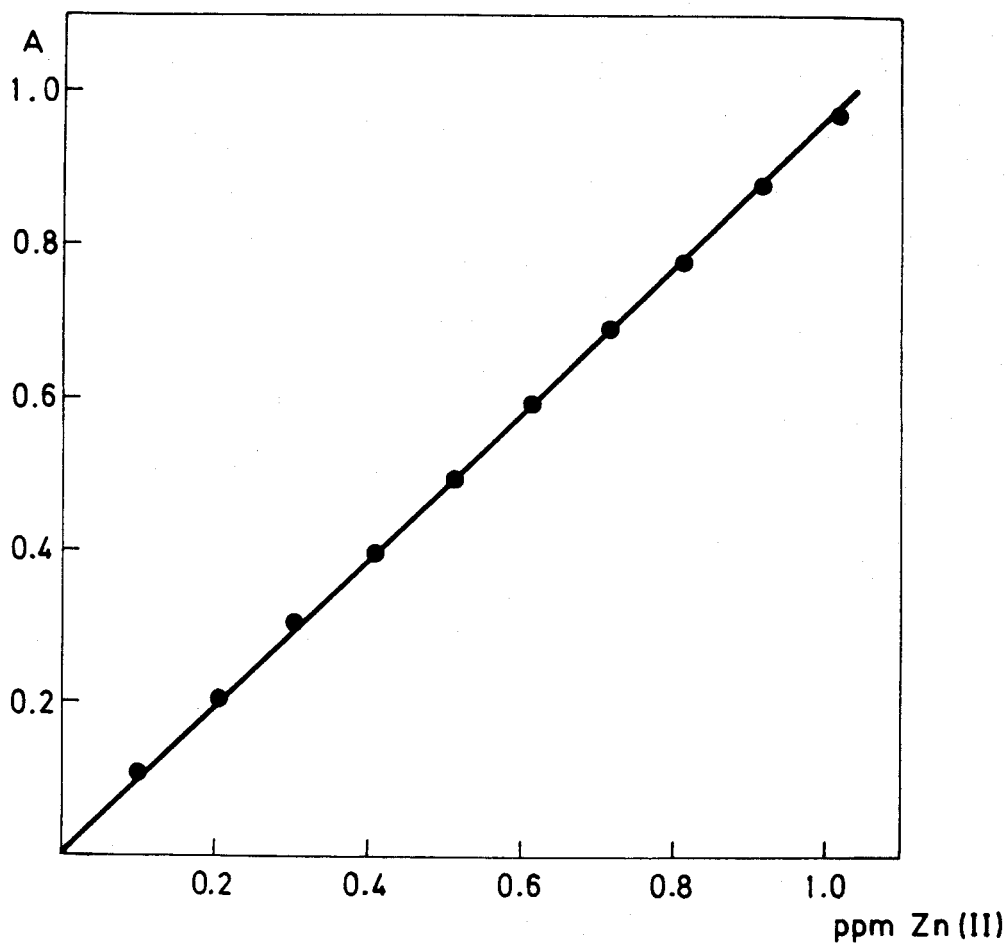


Figura 61 .- Ley de Beer para el complejo Zn(II)-DPST a 417 nm.

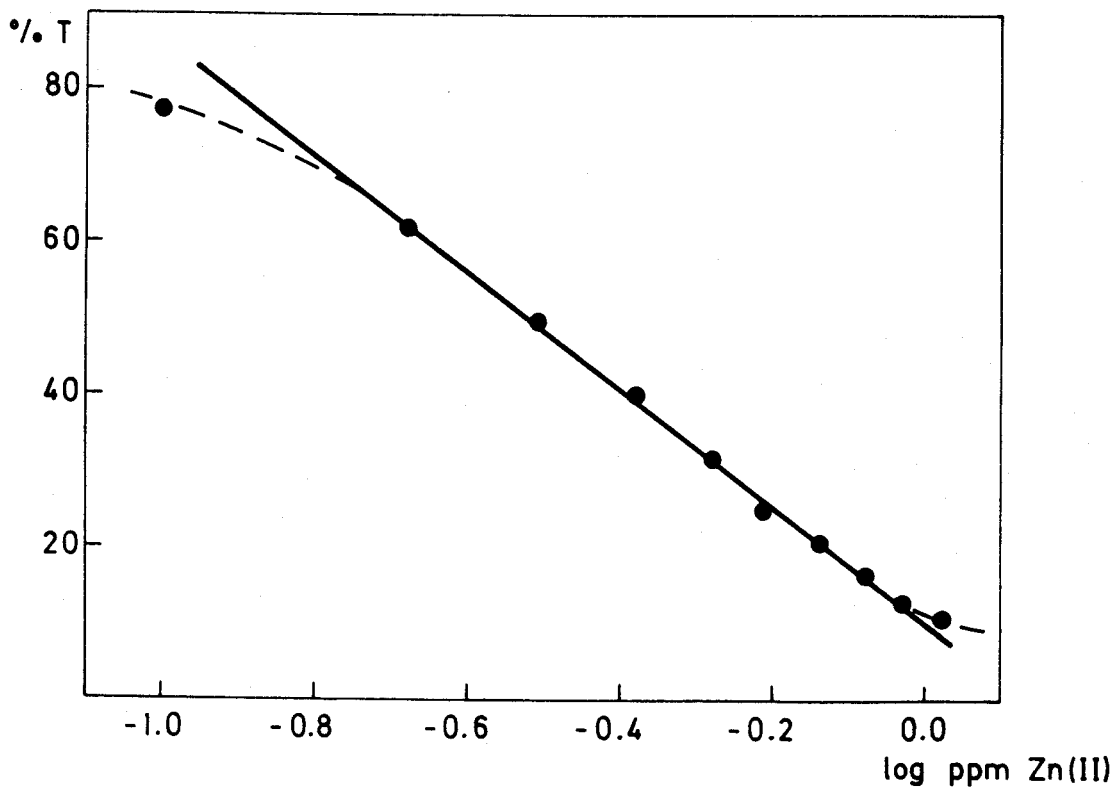


Figura 62.- Gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-DPST a 417 nm.

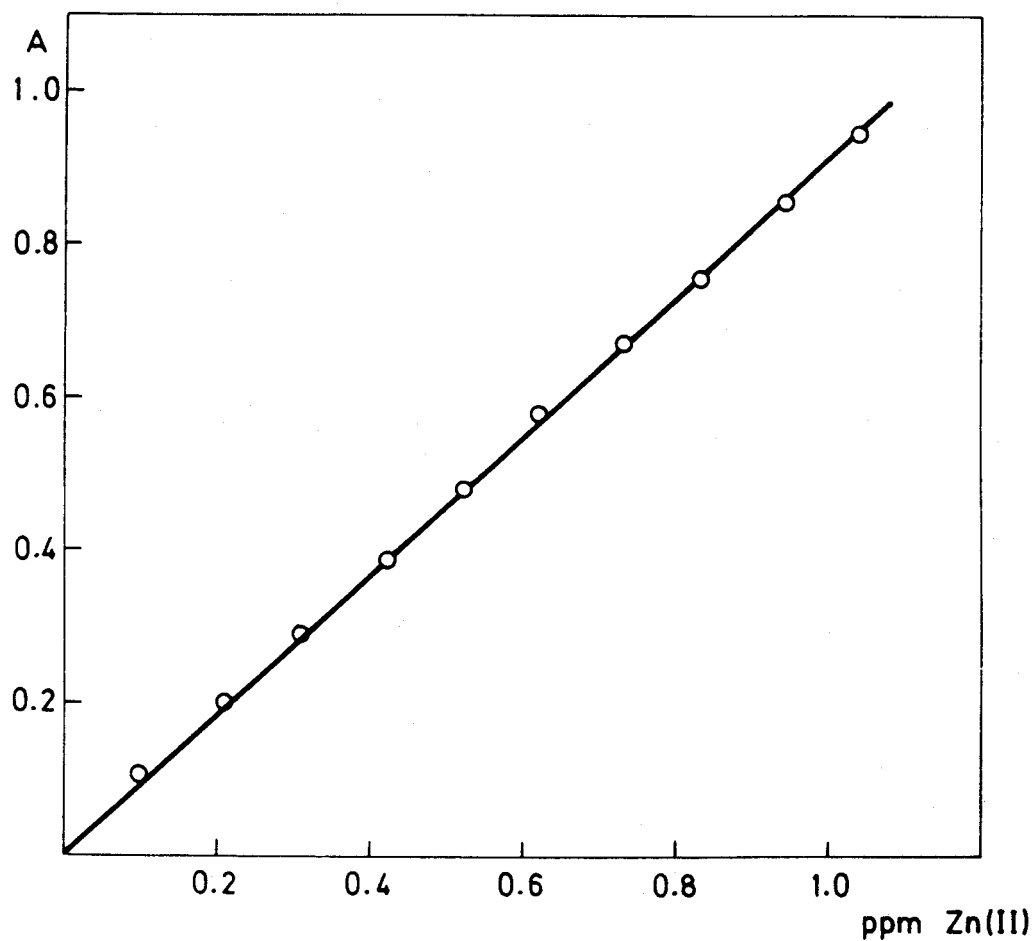


Figura 63.- Ley de Beer para el complejo Zn(II)-DPST a 425 nm.

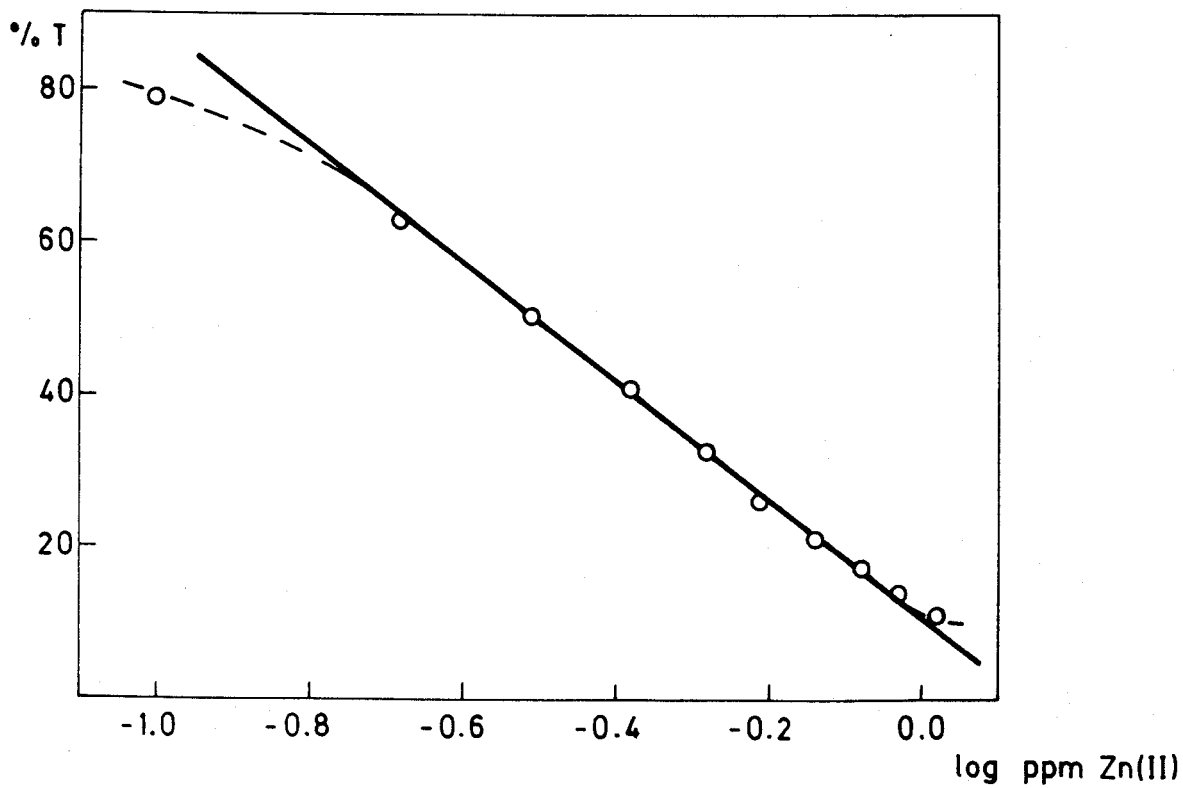


Figura 64.- Gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-DPST a 425 nm.

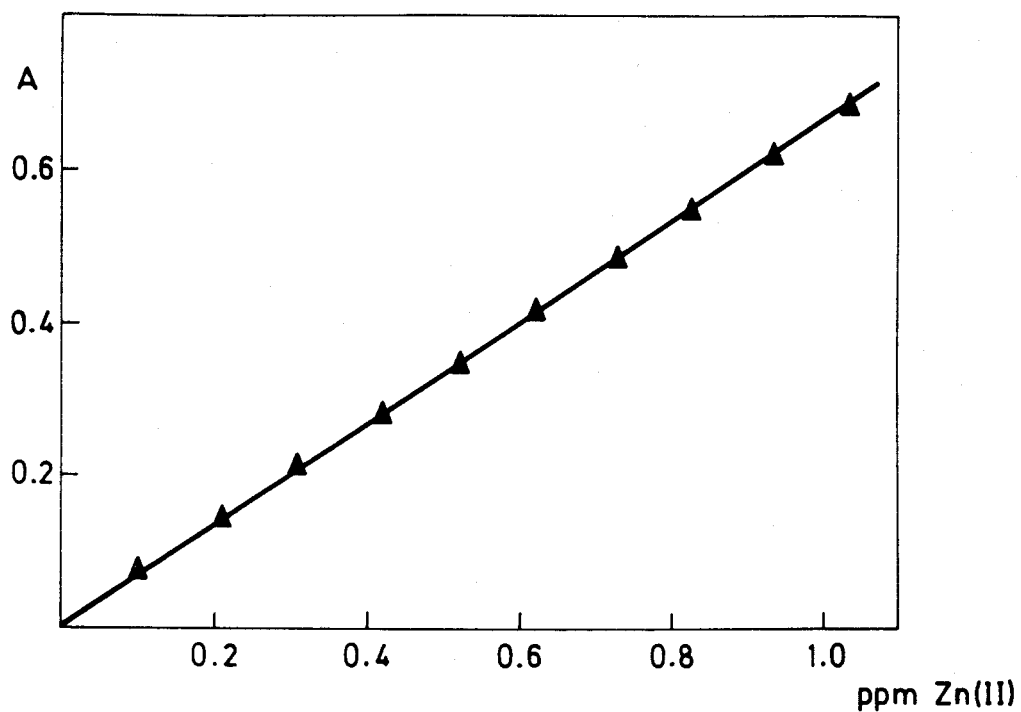


Figura 65 .- Ley de Beer para el complejo Zn(II)-DPST a 440 nm.

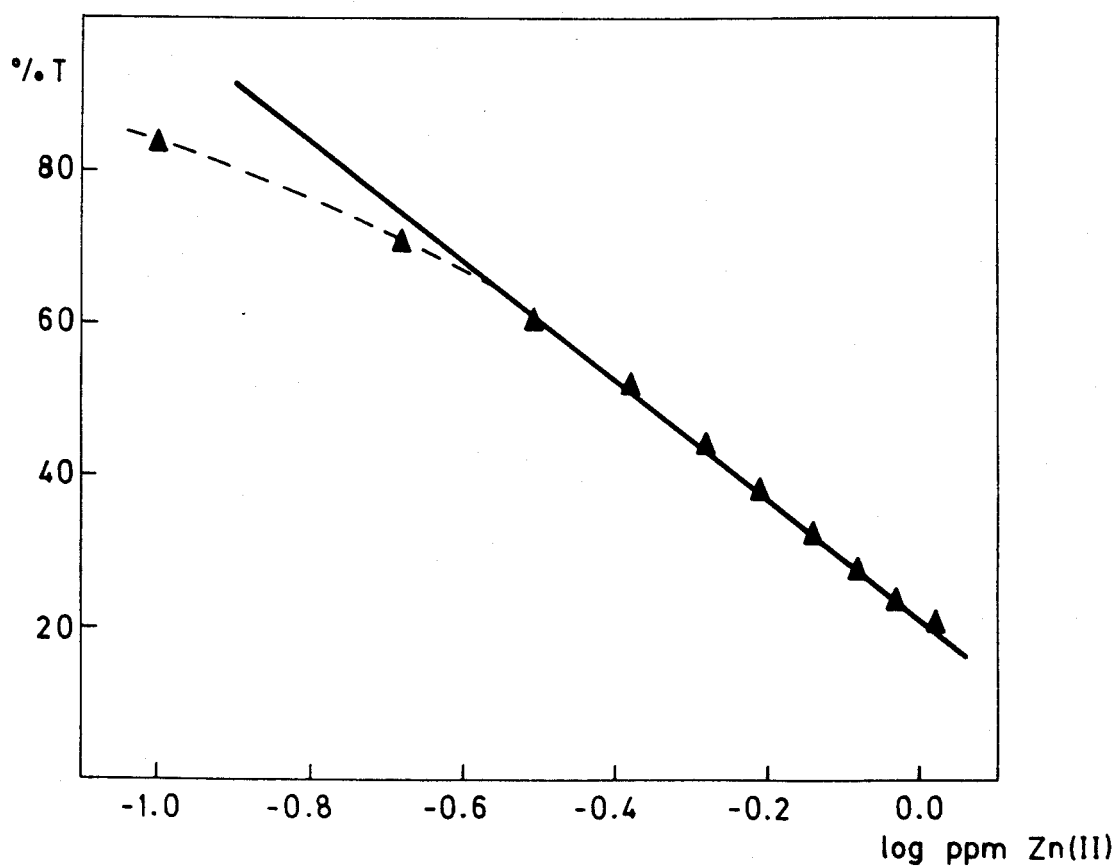


Figura 66.- Gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-DPST a 440 nm.

Para calcular el intervalo de concentración de Zn(II) en el que la determinación tiene un error mínimo, se construye el gráfico de Ringbom (112), poniendo en abcisas los logaritmos decimales de las concentraciones, y en ordenadas los porcentajes de transmisión correspondientes. Los datos empleados para la construcción de este gráfico se calculan a partir de los obtenidos en la comprobación del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer (Tabla 27). La zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la curva (Figuras 62, 64 y 66), y se encuentra comprendida entre 0,21 y 0,94 ppm de zinc para 417 y 425 nm, y entre 0,31 y 0,94 ppm de zinc para 440 nm.

Seguridad y precisión del método

La reproducibilidad del método se realizó de dos formas distintas. En un caso, se prepararon once muestras iguales que contenían 0,31 ppm de zinc, el mismo día y utilizando las mismas disoluciones. Se midieron las absorbancias a 417, 425 y 440 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 28. El porcentaje de error del método resultó ser de $\pm 0,81\%$, $\pm 0,81\%$ y $\pm 0,87\%$, para cada longitud de onda respectivamente, y para un intervalo de confianza del 95%.

Alternativamente, se prepararon trece muestras en días distintos y usando diferentes disoluciones. El porcentaje de error del método en estas condiciones, para 0,31 ppm de zinc, y el mismo intervalo de confianza fué de $\pm 1,54\%$, $\pm 1,66\%$ y $\pm 1,82\%$.

Estudio de las interferencias

Siguiendo el método propuesto, se ha estudiado la influencia de posibles sustancias interferentes, en la determinación de 0,31 ppm de zinc con DPST.

El criterio para considerar una especie como interferente es fijado como la cantidad de sustancia extraña que hace que se cometa un error superior al $\pm 5\%$ en la determinación de esta cantidad de zinc.

En la Tabla 29 se detallan todos los resultados obtenidos. Las cantidades ensayadas de cationes y aniones son las que aparecen en esta Tabla, no habiendo sido probadas cantidades superiores.

Tabla 28. Reproducibilidad del método.

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día para 0,31 ppm de zinc.			Absorbancias de la serie preparada en diferentes días para 0,31 ppm de zinc.		
417 nm	425 nm	440 nm	417 nm	425 nm	440 nm
0,304	0,295	0,212	0,299	0,291	0,212
0,302	0,293	0,210	0,291	0,281	0,202
0,299	0,291	0,208	0,288	0,279	0,200
0,296	0,288	0,206	0,310	0,301	0,217
0,297	0,288	0,207	0,298	0,291	0,209
0,294	0,285	0,204	0,288	0,278	0,199
0,295	0,287	0,206	0,309	0,300	0,215
0,293	0,284	0,203	0,290	0,281	0,202
0,300	0,291	0,209	0,298	0,289	0,207
0,299	0,290	0,208	0,297	0,290	0,210
0,302	0,293	0,210	0,287	0,278	0,198
$\bar{x}=0,298$	$\bar{x}=0,290$	$\bar{x}=0,208$	0,296	0,289	0,208
			0,295	0,286	0,208
			$\bar{x}=0,296$	$\bar{x}=0,287$	$\bar{x}=0,207$
n=11			n=13		
$s=3,58 \times 10^{-3}$	$s=3,47 \times 10^{-3}$	$s=2,69 \times 10^{-3}$	$s=7,38 \times 10^{-3}$	$s=7,70 \times 10^{-3}$	$s=6,10 \times 10^{-3}$
$s_m=1,08 \times 10^{-3}$	$s_m=1,05 \times 10^{-3}$	$s_m=8,11 \times 10^{-4}$	$s_m=2,05 \times 10^{-3}$	$s_m=2,14 \times 10^{-3}$	$s_m=1,69 \times 10^{-3}$
error= \pm 0,81%	error= \pm 0,81%	error= \pm 0,87%	error= \pm 1,54%	error= \pm 1,66%	error= \pm 1,82%

Tabla 29. Estudio de las interferencias del sistema Zn(II)-DPST.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
1000 Li(I)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Na(I)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Rb(I)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Cs(I)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Be(II)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Mg(II)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Ca(II)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Sr(II)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Ba(II)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
25 Al(III)	81	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
50 Al(III)	161	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
100 Al(III)	323	0,26/-16,1	0,26/-16,1	0,25/-19,4
0,05 Ga(III)	0,16	0,30/-3,2	0,30/-3,2	0,30/-3,2
0,1 Ga(III)	0,32	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
0,1 In(III)	0,32	0,30/-3,2	0,30/-3,2	0,30/-3,2
0,2 In(III)	0,65	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
1000 Tl(I)	3226	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2

Tabla 29 . Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ión extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
20 Sn(II)	65	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
30 Sn(II)	97	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,29/-6,5
0,5 Pb(II)	1,61	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1,0 Pb(II)	3,22	0,34/9,7	0,34/9,7	0,34/9,7
60 Sb(III)	194	0,30/-3,2	0,30/-3,2	0,30/-3,2
70 Sb(III)	226	ppdo/---	ppdo/---	ppdo/---
0,1 Bi(III)	0,32	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,2 Bi(III)	0,65	0,30/-3,2	0,30/-3,2	0,30/-3,2
0,5 Bi(III)	1,61	0,29/-6,5	0,29/-6,5	0,29/-6,5
1000 NH ₄ (I)	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
100 Y(III)	323	0,29/-6,5	0,29/-6,5	0,29/-6,5
100 La(III)	323	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
100 Ce(IV)	323	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
100 Th(IV)	323	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
10 Ti(IV)	32	0,32/3,2	0,32/3,2	0,34/9,7
20 Ti(IV)	64	0,36/16,1	0,36/16,1	0,38/22,6
10 Zr(IV)	32	0,31/0,0	0,30/-3,2	0,30/-3,2
15 Zr(IV)	48	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
20 Zr(IV)	65	0,26/-16,1	0,25/-19,4	0,25/-19,4

Tabla 29. Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
0,5 V(V)	1,61	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,6 V(V)	1,94	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
1,0 V(V)	3,23	0,23/-25,8	0,25/-19,4	0,25/-19,4
40 Cr(III)	129	0,31/0,0	0,31/0,0	0,32/3,2
45 Cr(III)	145	0,32/3,2	0,32/3,2	0,33/6,5
50 Cr(III)	161	0,35/12,9	0,35/12,9	0,38/22,6
100 Cr(VI)	323	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
24 Mo(VI)	77	0,31/0,0	0,34/9,7	0,41/32,3
40 Mo(VI)	129	0,39/25,8	0,43/38,7	0,55/77,4
24 W(VI)	77	0,32/3,2	0,37/19,4	0,42/35,5
56 W(VI)	181	0,34/9,7	0,39/25,8	0,47/51,6
40 Mn(II)	129	0,31/0,0	0,16/-48,4	0,02/-93,5
80 Mn(II)	258	0,32/3,2	0,18/-41,9	0,06/-83,9
100 Mn(II)	323	0,37/19,4	0,26/-16,1	0,15/-51,6
0,5 Fe(III)	1,61	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,6 Fe(III)	1,94	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2
0,7 Fe(III)	2,26	0,33/6,5	0,33/6,5	0,33/6,5

Tabla 29 . Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
0,6 Fe(II)	1,94	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,7 Fe(II)	2,26	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2
0,8 Fe(II)	2,58	0,33/6,5	0,33/6,5	0,33/6,5
6 Os(VIII)	19,35	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
10 Os(VIII)	32,26	0,28/-9,7	0,28/-9,7	0,28/-9,7
0,04 Co(II)	0,13	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,05 Co(II)	0,16	0,32/3,2	0,32/3,2	0,34/9,7
0,06 Co(II)	0,19	0,33/6,5	0,33/6,5	0,35/12,9
0,10 Co(II)	0,32	0,34/9,7	0,35/12,9	0,38/22,6
0,08 Ni(II)	0,26	0,31/0,0	0,31/0,0	0,32/3,2
0,10 Ni(II)	0,32	0,32/3,2	0,32/3,2	0,33/6,5
0,12 Ni(II)	0,39	0,35/12,9	0,35/12,9	0,38/22,6
0,15 Ni(II)	0,48	0,36/16,1	0,36/16,1	0,39/25,8
0,20 Ni(II)	0,65	0,41/32,3	0,42/35,5	0,45/45,2
0,15 Pd(II)	0,48	0,32/3,2	0,32/3,2	0,31/0,0
0,20 Pd(II)	0,65	0,33/6,5	0,32/3,2	0,31/0,0
0,30 Pd(II)	0,97	0,35/12,9	0,35/12,9	0,35/12,9

Tabla 29. Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
0,05 Cu(II)	0,16	0,32/3,2	0,32/3,2	0,33/6,5
0,10 Cu(II)	0,32	0,33/6,5	0,33/6,5	0,34/9,7
0,20 Cu(II)	0,65	0,35/12,9	0,35/12,9	0,36/16,1
0,08 Ag(I)	0,26	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,50 Ag(I)	1,61	0,32/3,2	0,32/3,2	0,33/6,5
0,80 Ag(I)	2,58	0,34/9,7	0,34/9,7	0,35/12,9
1,0 Ag(I)	3,23	0,38/22,6	0,38/22,6	0,39/25,8
0,50 Au(III)	1,61	0,31/0,0	0,31/0,0	0,35/12,9
1,0 Au(III)	3,23	0,36/16,1	0,36/16,1	0,44/41,9
0,06 Cd(II)	0,19	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2
0,10 Cd(II)	0,32	0,35/12,9	0,35/12,9	0,34/9,7
0,10 Hg(II)	0,32	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
0,20 Hg(II)	0,65	0,33/6,5	0,32/3,2	0,32/3,2
0,30 Hg(II)	0,97	0,35/12,9	0,34/9,7	0,33/6,5
1000 $B_4O_7^{2-}$	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 NO_3^-	3226	0,30/-3,2	0,30/-3,2	0,30/-3,2
100 NO_2^-	323	0,32/3,2	0,32/3,2	0,33/6,5

Tabla 29. Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado /%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
1000 PO ₄ ³⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 P ₂ O ₇ ⁴⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 AsO ₄ ³⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 AsO ₃ ³⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 SO ₄ ²⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 SO ₃ ²⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 S ₂ O ₃ ²⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
10000 S ₂ O ₃ ²⁻	32258	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 SCN ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 SeO ₃ ²⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 F ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1500 F ⁻	4839	0,39/25,8	0,39/25,8	0,40/29,0
1000 Cl ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 ClO ₃ ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 ClO ₄ ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Br ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 BrO ₃ ⁻	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
15000 I ⁻ (a)	48387	0,31/0,0	0,31/0,0	0,32/3,2
30000 I ⁻ (a)	96774	0,31/0,0	0,31/0,0	0,33/6,5

(a) Medido frente a blanco con yoduro.

Tabla 29. Continuación.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado/%error a 417 nm	Zn hallado/%error a 425 nm	Zn hallado/%error a 440 nm
100 IO_3^-	323	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 IO_3^-	3226	0,34/9,7	0,34/9,7	0,39/25,8
75 IO_4^-	242	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
100 IO_4^-	323	0,37/19,4	0,33/6,5	0,31/0,0
1000 CO_3^{2-}	3226	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2
1000 Tartrato	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
1000 Citrato	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
10000 Citrato	32258	0,31/0,0	0,30/-3,2	0,29/-6,5
10 Oxalato	32,3	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
100 Oxalato	323	0,29/-6,5	0,29/-6,5	0,29/-6,5
1000 Ascorbato	3226	0,31/0,0	0,32/3,2	0,32/3,2
10000 Tiosemicarbacida	32258	0,31/0,0	0,32/3,2	0,38/22,6
10000 Tiourea	32258	0,32/3,2	0,33/6,5	0,39/25,8
5000 Tioglicolato	16129	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0
10000 Tioglicolato	32258	0,33/6,5	0,33/6,5	0,35/12,9
1000 Trietanolamina	3226	0,32/3,2	0,32/3,2	0,32/3,2
1000 Tricloroacetato	3226	0,31/0,0	0,31/0,0	0,31/0,0

Puede observarse que el método es bastante selectivo si se compara con otros reactivos clásicos de zinc, no interfiriendo determinadas cantidades de iones tales como Al(III), Sn(II), Sb(III), Cr(III), Mn(II), carbonatos o fosfatos, que suelen hacerlo en otras determinaciones propuestas.

Los cationes que interfieren son los que forman complejos coloreados con el reactivo: Ga(III), In(III), Pb(II), Bi(III), V(V), Fe(II) y (III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II) y Hg(II).

Con respecto a los aniones, interfieren aquellos que complejan fuertemente al zinc, o bien aquellos que destruyen al reactivo: así, son toleradas 1000 ppm de fluoruro, pero no 1500 ppm; interfieren 1000 ppm de iodato, 100 ppm de peryodato y 100 ppm de oxalato.

No obstante, hay que destacar, que un gran número de especies de gran poder complejante no interfieren en concentraciones elevadas, tales como fosfato, pirofosfato, tiosulfato, tartrato, citrato, tiosemicarbácida, tiourea, tioglicolato, trietanolamina, etc.

Respecto a las tres longitudes de onda estudiadas, puede observarse que, en general, a 417 nm, los porcentajes de error son más bajos. El estudio de eliminación de interferencias, se realizará, por ello, a esta longitud de onda, ya que las otras dos no aportan ninguna ventaja.

Eliminación de interferencias

Debido al gran número de especies de gran poder complejante que no interfieren en la determinación de 0,31 ppm de zinc con DPST, según el procedimiento recomendado, se abordó el estudio de eliminación de interferencias debidas a cationes, con el fin de hacer más selectivo el método. Los resultados obtenidos a 417 nm, se detallan en la Tabla 30.

En general, los agentes enmascarantes más eficaces son el tiosulfato y el citrato. El primero elimina a pequeñas cantidades de Cu(II) y Bi(III), hasta 5ppm de Hg(II) y 10 ppm de Pb(II). El citrato enmascara pequeñas cantidades de Fe(II) y Fe(III), Ni(II) y Co(II), aunque este último es más eficazmente enmascarado con tiosemicarbácida.

El aluminio, en concentración de 100 ppm o superior, precipita en el medio, y la filtración no es efectiva ya que el precipitado

Tabla 30 . Eliminación de interferencias a 417 nm.

Ion extraño ppm	Relación ion extraño/Zn	Zn hallado ppm	Error %	Enmascarante ppm
100 Al(III)	323	0,32	3,2	500 F ⁻
2,0 Fe(III)	6,45	0,31	0,0	5000 Citrato
4,0 Fe(III)	19,90	0,28	-9,7	" "
1,0 Fe(II)	3,23	0,30	-3,2	" "
2,0 Fe(II)	6,45	0,24	-22,6	" "
0,1 Co(II)	0,32	0,32	3,2	" "
0,2 Co(II)	0,65	0,37	19,4	" "
0,2 Co(II)	0,65	0,34	9,7	5000 Tiosemicarbacida
0,2 Co(II)	0,65	0,31	0,0	10000 Tiosemicarbacida
0,4 Co(II)	1,29	0,31	0,0	" "
1,0 Co(II)	3,23	0,32	3,2	" "
1,5 Co(II)	4,84	0,35	12,9	" "
0,3 Ni(II)	0,97	0,31	0,0	10000 Citrato
0,4 Ni(II)	1,29	0,32	3,2	" "
0,5 Ni(II)	1,61	0,35	12,9	" "
10,0 Pb(II)	32,26	0,31	0,0	10000 Tiosulfato
15,0 Pb(II)	48,39	0,33	6,5	" "
20,0 Pb(II)	64,52	0,36	16,1	" "
5,0 Hg(II)	16,12	0,31	0,0	" "
10,0 Hg(II)	32,26	0,34	9,7	" "
20,0 Hg (II)	64,52	ppdo	---	" "
0,2 Cu(II)	0,65	0,31	0,0	" "
0,3 Cu(II)	0,97	0,35	12,9	" "
0,5 Cu(II)	1,61	0,40	29,0	" "
1,0 Bi(III)	3,23	0,32	3,2	" "
2,0 Bi(III)	6,45	0,36	16,1	" "
0,4 Cd(II) (a)	1,29	0,31	0,0	30000 I ⁻
0,5 Cd(II) (a)	1,61	0,32	3,2	" "
0,6 Cd(II) (a)	1,94	0,37	19,4	" "

(a) Medido frente a blanco con yoduro.

absorbe pequeñas cantidades de zinc, lo que induce a errores por defecto. El uso de fluoruro impide dicha precipitación y aumenta por tanto el nivel de tolerancia para el Al(III).

La interferencia debida al Cd(II), cabe señalar que puede evitarse mediante el uso de yoduro potásico hasta un nivel de 0,5 ppm.

APLICACION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO PROPUESTO
Zn-DPST A LA DETERMINACION DE ZINC EN MUESTRAS DE
INTERES BROMATOLOGICO Y PREPARACIONES FARMACEUTICAS

Importancia del zinc en nutrición humana

El zinc es un elemento traza esencial que está ampliamente distribuido por todo el organismo humano. La cantidad total en el hombre es de 1,4 - 2,3 g (113), siendo los requerimientos variables con la edad, actividades funcionales, composición de la dieta, determinadas patologías, y otros factores tales como la temperatura ambiente (debido a las pérdidas por el sudor), etc.

El papel fisiológico del zinc es el de formar parte de la anhidrasa carbónica así como de otra serie de metaloenzimas (114,115). Actuando además como cofactor en diversos sistemas enzimáticos (116).

A través de estas relaciones con los enzimas el zinc toma parte de una amplia gama de actividades celulares, y participa en la síntesis y metabolismo del ARN y proteínas (117).

El zinc ejerce importantes funciones en el crecimiento, queratogénesis, reproducción, cicatrización de heridas, y otras. Se ha demostrado que la terapia con zinc disminuye el efecto de algunos tipos de arteriosclerosis (118).

La fuente de zinc para el organismo humano son los alimentos. Por ello la presencia de zinc en la dieta es de gran importancia y de ahí que en los últimos años se haya despertado un gran interés por la determinación de este ión en alimentos (119-126).

En la presente Memoria se ha aplicado el método propuesto Zn-DPST a la determinación espectrofotométrica de Zn en aguas potables, aguas minerales (con gas y sin gas), refrescos y condimentos (vinagre y sal de mesa).

Determinación de zinc en aguas potables de suministro doméstico

Se ha aplicado el método propuesto en la presente Memoria, a la determinación de zinc en aguas de suministro doméstico, ya que reúne todos los requisitos exigidos para este tipo de análisis: es altamente sensible, lo cual evita la necesidad de una etapa de preconcentración, o bien la utilización del método de adición estándar; es un método sencillo, que no necesita de la extracción previa del metal, no utiliza sustancias tóxicas, es barato, lo cual es imprescindible en sistemas rutinarios de análisis de agua, y, es lo suficiente-

mente selectivo para el nivel usual de interferencias. Además, los métodos espectrofotométricos, son los que resultan más convenientes, ya que son los más ampliamente extendidos y son fácilmente automatizables (127,128).

La investigación de zinc en las aguas potables, se incluye junto con la de otros iones, en el Real Decreto 1423/1982, de 18 de Junio (BOE 29 Junio 1982), por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público. Este elemento no debe encontrarse en aguas de supuesta buena calidad en concentraciones superiores a 100 $\mu\text{g}/\text{l}$, aunque puede ser tolerada su presencia hasta 5000 $\mu\text{g}/\text{l}$.

En la Tabla 31 se encuentran recogidas las máximas cantidades permitidas de algunas especies (caracteres tolerables), así como las cantidades correspondientes a una calidad deseable en el agua potable (caracteres orientadores de calidad). Como puede observarse, los métodos de análisis de zinc en agua deben poder determinar cantidades comprendidas entre 0,1 y 5,0 ppm, y estar libres de la interferencia debida a pequeñas cantidades de Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cr(III), Pb(II) y otros.

El método propuesto con DPST permite la utilización de mezclas de tiosulfato y citrato, lo cual hace posible la determinación de pequeñas cantidades de zinc en presencia de concentraciones de iones interferentes muy por encima a lo que habitualmente se encuentra en aguas potables.

Por todo ello se abordó el análisis de 10 aguas de suministro doméstico procedentes de las provincias de Sevilla y Cádiz, comparándose los resultados obtenidos con los hallados por absorción atómica (Tabla 32). Puede observarse una buena concordancia de los resultados obtenidos por ambos métodos.

Otros reactivos han sido propuestos para la determinación de zinc en agua (Tabla 33), sin embargo, todos presentan algún inconveniente: poca sensibilidad, inestabilidad del complejo, interferencias o complicación del método debido a la necesidad de extracción.

La determinación espectrofotométrica de zinc en aguas con DPST presenta además la ventaja de que el método se aplica en medio débilmente ácido, lo cual evita que, en aguas especialmente duras, se produzca la precipitación del carbonato de calcio, que enmascararía parte

Tabla 31 . Concentración máxima tolerable y deseable de algunas especies en agua potable.

Especie	Máximo Tolerable	Deseable
Calcio	200 mg/l	150 mg/l (como CaCO ₃)
Magnesio	50 mg/l	30 mg/l
Hierro	200 µg/l	50 µg/l
Manganeso	50 µg/l	20 µg/l
Cobre	1500 µg/l	100 µg/l
Zinc	5000 µg/l	100 µg/l
Arsénico	50 µg/l	---
Plomo	50 µg/l	---
Selenio	20 µg/l	---
Cromo	50 µg/l (como Cr(VI))	---
Cianuro	50 µg/l	---
Mercurio	1 µg/l	---

Tabla 32 . Determinación de zinc en aguas potables.

Muestra	pH	Volumen de muestra, ml	(Ca), ppm	(Mg), ppm	(Fe),* ppm	Zn encontrado \pm s, ppm**	Zn encontrado por AAS, ppm
1	7,04	5,0	27,0	10,0	---	2,47 \pm 0,02	2,46
2	7,90	5,0	25,2	12,2	---	2,04 \pm 0,02	2,04
3	7,15	5,0	24,0	11,0	---	1,61 \pm 0,03	1,60
4	7,83	10,0	17,6	4,4	---	0,53 \pm 0,01	0,54
5	7,61	12,0	29,6	10,7	---	0,46 \pm 0,02	0,48
6	7,45	10,0	152,0	28,2	---	0,30 \pm 0,01	0,30
7	7,03	12,0	16,4	2,2	---	0,17 \pm 0,01	0,17
8	7,37	12,0	17,2	3,7	---	0,14 \pm 0,01	0,14
9	7,96	12,0	60,0	12,9	---	0,09 \pm 0,006	0,09
10	7,89	12,0	30,0	10,9	---	0,04 \pm 0,004	0,04

* Determinado por el método de la o-fenantrolina.

** Media de tres determinaciones.

Tabla 33 . Estudio comparativo de varios reactivos propuestos para la determinación espectrofotométrica de zinc.

Reactivo	λ máx	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ditizona	540	9,5	6,5 - 9,5	Extracción en Cl_4C . Usado en la determinación de zinc en agua.	107,129
Dietilditiocarbamato sódico	434	no dado	4,0 - 11,0	Extracción en cloroformo.	1
Verde brillante + SCN^-	640	---	1,7	Colorimétrico. Usado en análisis de agua.	130
Fenantridina-6-carboxaldehído-2-piridilhidrazona	533	6,4	9,0	Extracción en benceno-hexano.	131
4-(2'-tiazolida)-resorcinol	530	3,7	7,5	Propuesto en análisis de agua. Interfieren Mn(II) y Pb(II).	132
5 - Cl - β - PAN	570	8,4	8,0 - 11,0	Extracción en éter.	133
Diacetil mono(2-piridil)hidrazona	440	5,2	9,8 - 10,7	Propuesto en análisis de agua. 20 % de etanol.	134

Tabla 33. Continuación.

Reactivo	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Sulfarsazen	500	no dado	amoniacal	Propuesto en análisis de agua. Preconcentra y aísla el zinc por extracción con dietilditiocarbamato sódico.	135
Naranja de xilenol	570	no dado	5,5 - 5,7	Usado en análisis de agua. Interfieren Fe, Mn, Cu, Pb.	136
5 - Nitro - β - PAN	623	7,8	8,0 - 8,8	Determinación de zinc en agua embotellada. Interfieren Co, Ni, Cu, Mn, y Fe(II).	137
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	565	12,0	8,5	Determinación de zinc en agua de río. Interfieren Al, Fe, Mn, Cu y otros.	138
2-2'-dipiridil-2-quinolilhidrazona	480	6,3	11,5 - 12,7	Estable solo 25 minutos.	139
4-(6-metoxi-3-metilbenzotiazolilazo)-N-metildifenilamina + SCN ⁻	640	no dado	6,0 - 7,0	Propuesto en análisis de agua. Extracción en benceno-fosfato de butilo 28+1.	140

Tabla 33. Continuación.

Reactivo	λ max	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Zincon	625	2,4	9,0	Usado en análisis de agua. Se concentra y aísla el zinc por extracción con dietilditiocarbamato sódico.	141
di- β -naftiltio-carbazona	560	11,3	9,5	Usado en análisis de agua potable. Extracción en cloroformo.	142
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis (1-metilpiridina-3-yl)porfina	434	18,6	9,5 - 13,2	Determinación indirecta de zinc en agua embotellada.	143
Piridin-2-aldehído saliciloilhidrazona	365	4,8	5,0 - 6,3	40 % de etanol.	144
1-(2-piridilmetilén)-5-(salicilmetilén)-tiocarbohidrazona	410	6,8	4,5 - 6,7	40 % de dimetilformamida.	19
1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbohidrazona	417	6,1	5,5 - 7,5	30 % de dimetilformamida	---

del zinc. En estos casos es necesario acidular el agua y hervir para eliminar el carbonato como CO_2 .

El método Zn-DPST tiene el inconveniente de que requiere meticulosa limpieza de todo el material de laboratorio para prevenir la contaminación de las muestras.

Determinación de zinc en bebidas analcohólicas

Se ha determinado espectrofotométricamente con el reactivo DPST el contenido en zinc en aguas minerales embotelladas (con gas y sin gas) y en refrescos, contrastándose los resultados obtenidos con los hallados por absorción atómica.

Para estudiar el porcentaje de recuperación, se añaden a las muestras diferentes concentraciones de zinc, y se analizan por el método propuesto.

Los resultados se encuentran en la Tabla 34, y están de acuerdo con los valores esperados.

Determinación de zinc en condimentos

El método Zn-DPST propuesto en la presente Memoria, se ha aplicado a la determinación de zinc en vinagres y sales de mesa. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Tablas 35 y 36.

La interferencia causada por la presencia de hierro en algunas muestras ha sido eliminada con la adición de citrato como agente enmascarante. Los resultados obtenidos están en buena concordancia con los hallados por absorción atómica.

Siendo el vinagre y la sal dos condimentos de amplio uso en la comunidad andaluza, podría decirse, a la vista de los resultados, que son una fuente importante de zinc en nuestra dieta.

Tabla 34 . Determinación de zinc en bebidas analcohólicas.

Muestra	Nº de muestras	Zn(II) añadido, µg	Zn encontrado, µg ± s*	Recuperación, %
Aguas sin gas	5	0	---	---
		5	5,02 ± 0,03	100,4
		10	10,02 ± 0,03	100,2
		20	20,00 ± 0,03	100,0
Aguas con gas	5	0	---	---
		5	4,98 ± 0,03	99,6
		10	10,07 ± 0,05	100,7
		20	19,99 ± 0,02	99,9
Refrescos	5	0	---	---
		5	5,01 ± 0,03	100,2
		10	9,98 ± 0,03	99,8
		20	20,00 ± 0,02	100,0

* Media de tres determinaciones.

Tabla 35 . Determinación de zinc en vinagres.

Muestra	Volumen de muestra, ml	Zinc encontrado, ppm \pm s*	Agente enmascarante, citrato, ppm	Zinc encontrado por AAS, ppm
1	1,0	3,02 \pm 0,02	5.000	2,99
2	0,5	5,75 \pm 0,05	5.000	5,72
3	1,0	0,87 \pm 0,04	4.500	0,88
4	2,0	0,59 \pm 0,01	6.500	0,60
5	2,0	0,52 \pm 0,03	5.000	0,51

* Media de tres determinaciones.

Tabla 36 . Determinación de zinc en sales de mesa.

Muestra	Cantidad de muestra, g/100ml	Volumen tomado, ml	Zinc encontrado, ppm \pm s*	Agente enmascarante, citrato, ppm	Zinc encontrado por AAS, ppm
1	5,000	10	0,061 \pm 0,003	---	0,06
2	5,000	10	0,070 \pm 0,009	3.000	0,08
3	5,000	10	0,075 \pm 0,005	3.000	0,08
4	5,000	10	0,070 \pm 0,008	---	0,08
5	5,000	10	0,036 \pm 0,006	3.000	0,03

* Media de tres determinaciones.

Determinación de zinc en preparaciones farmacéuticas

Algunos compuestos de zinc son utilizados frecuentemente como principios activos en preparaciones farmacéuticas. Así, soluciones oftálmicas, insulinas, soluciones para vía tópica bucal y complejos vitamínicos con mineral, contienen compuestos de zinc en muy diferente concentración.

Su acción farmacológica cambia ligeramente según el compuesto de que se trate. Los más importantes son:

AMINOACETATO DE ZINC	como	OLIGOELEMENTO y SUPLEMENTO NUTRICIONAL
CARBONATO BASICO DE ZINC	como	ASTRINGENTE
CLORURO DE ZINC	como	ASTRINGENTE
GLUCOHEPTONATO DE ZINC	como	OLIGOELEMENTO y SUPLEMENTO NUTRICIONAL
OXIDO DE ZINC	como	ASTRINGENTE
PEROXIDO DE ZINC	como	ANTISEPTICO
SULFANILATO DE ZINC	como	ANTISEPTICO
SULFATO DE ZINC	como	EMETICO, OLIGOELEMENTO, SUPLEMENTO NUTRICIONAL y ASTRINGENTE

Muchos métodos analíticos han sido aplicados a la determinación de zinc en preparaciones farmacéuticas, tales como análisis radiométrico (145), espectrográfico (146), por activación neutrónica (147, 148), fluorescencia de rayos X (149), absorción atómica (150), y voltametría de redisolución anódica (151). Sin embargo, los métodos fotométricos no han sido muy utilizados en análisis farmacéutico, y la bibliografía encontrada en este sentido es escasa (152-159).

Siguiendo el método espectrofotométrico propuesto, se ha determinado el contenido de zinc en cinco preparaciones farmacéuticas, con el siguiente tratamiento previo de las muestras:

- La destrucción de la materia orgánica en las cápsulas y comprimidos multivitamínicos se realizó siguiendo un método establecido (160) basado en el uso de ácido perclórico.
- La insulina se trató con ácido tricloroacético al 10% para conseguir la precipitación de las proteínas.
- El colutorio y la solución oftálmica fueron diluidos previamente con agua desionizada.

Se han analizado las siguientes preparaciones farmacéuticas cuya composición se describe:

"Doblán cálcico": $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15 mg; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,50 mg; $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 mg; MgO , 20 mg; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 mg; KCl , 15 mg; NaF , 0,10 mg; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,15 mg; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 33,03 mg; excipiente, c.s.p. una cápsula.

"Rochevit": $\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$, 262 mg; Fe carb. sacarar., 12,5 mg; $\text{MgC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$, 40 mg; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,05 mg; P como PO_4 , 45 mg; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,39 mg; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,3 mg; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,25 mg; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,88 mg; y once vitaminas en c.s.p. un comprimido.

"Llorens astringente": Sulfato de zinc, 0,005 g; clorhidrato de novocaína, 0,01 g; nitrato de nafazolina, 0,001 g; excipiente, c.s.p. 1 ml.

"Bucoregis": Sulfanilamida, 5 mg; cloruro de cinc, 3 mg; tintura de Commiphora molmol, 15 mg; tintura de Uragoga ipecacuanha, 15 mg; silicato de metilo, 12 mg; mentol, 3 mg; solución hidroalcohólica aromatzada, c.s.p. 1 ml.

"Insulina Novo Ultralente": Zinc, 0,08 mg; insulina monocomponente de pancreas bovino cristalizada, 40 U.I.; agua destilada, c.s.p. 1 ml.

En la Tabla 37 se encuentran los datos obtenidos con DPST, comparándose también con los hallados mediante absorción atómica. Puede observarse una buena concordancia de los resultados obtenidos por ambos métodos.

Tabla 37 . Determinación de zinc en preparaciones farmacéuticas.

Preparación	Fabricante	Concentración de la disolución		Volumen tomado, ml	Zinc encontrado, ppm \pm s*	Zinc encontrado por AAS, ppm
		% m/V	% V/V			
Rochevit	Roche	0,9574		5,0	1,03 \pm 0,03**	1,00
Doblán cálcico	Alter S.A.	0,0591		1,0	3,88 \pm 0,04 †	3,90
Bucoregis	R. Sala S.A. Lab.		0,07	5,0	0,85 \pm 0,01	0,86
Llorens Astringente	Llorens S.A.		0,04	5,0	0,40 \pm 0,01	0,41
Insulina Novo Ultralente MC	Novo Industri A/S		1,10	3,0	0,86 \pm 0,02	0,86

* Media de tres determinaciones.

** En presencia de 3.000 ppm de citrato y 800 ppm de tiosulfato.

† En presencia de 2.500 ppm de citrato y 400 ppm de tiosulfato.

CAPITULO IV

DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE Hg(II) CON DPST

El mercurio se encuentra ampliamente difundido en la biosfera, y es uno de los metales más tóxicos que se conocen (161), presentando riesgo para la salud asociado con su ingestión e inhalación. No se ha encontrado función vital para este elemento en los organismos vivos. Las propiedades tóxicas del mercurio han sido tratadas exhaustivamente en estos últimos años debido a su extenso uso en la industria y agricultura, y al reconocimiento de que los alquilderivados son mucho más tóxicos que muchas otras especies químicas y pueden entrar en la cadena alimentaria a través de la actividad de los microorganismos capaces de metilar el mercurio inorgánico presente en desechos industriales. Por estas razones la determinación de trazas de mercurio ha tomado un gran interés (162,163).

Como es sabido muchas técnicas analíticas han sido aplicadas a la determinación de mercurio, aunque las más generalmente usadas en análisis rutinario son la absorción atómica, tanto por la técnica del vapor frío (164,165) como por la cámara de grafito (166,167), fluorescencia atómica (168,169), y la espectrofotometría (1).

La ditizona ha sido sin duda el mejor reactivo utilizado para la determinación espectrofotométrica de mercurio (170). Sin embargo el procedimiento analítico es tedioso, el reactivo es altamente sensible y requiere en su manipulación un cuidado extremo debido a las interferencias de otros metales que también son complejados por la ditizona (1). Por otra parte, la utilización de este reactivo en la determinación de pequeñas cantidades de mercurio, supone la utilización de la técnica denominada "de color único", que implica reextraer en medio básico la ditizona en exceso, por lo que el número de manipulaciones se duplica (107).

Por todo lo anteriormente comentado, consideramos que el proponer un nuevo reactivo para la determinación espectrofotométrica de mercurio, que presente selectividad, sensibilidad y cuyo procedimiento analítico sea sencillo, puede presentar interés. Este es el caso del sistema Hg(II)-DPST, que puede formarse en presencia de una alta concentración de AEDT, y que estudiaremos detalladamente a continuación.

Espectro de absorción y estabilidad del sistema Hg(II)-DPST

El reactivo DPST forma con Hg(II) un complejo de color amarillo, que presenta máxima absorción a 400 nm. El quelato se forma inmediata-

mente al añadir disolución de reactivo en dimetilformamida sobre disolución de Hg(II), siendo necesario añadir un exceso de dimetilformamida para prevenir la precipitación de la muestra con el tiempo. Además este complejo es capaz de formarse en disoluciones saturadas de AEDT, lo cual confiere una gran selectividad a la reacción (Fig. 67).

Se ha comprobado que el espectro UV-visible del complejo Hg-DPST a pH 2,0 y 6,3, no sufre variación durante más de 24 h. También se ha ratificado la estabilidad del sistema Hg-DPST-AEDT a pH 5,8 durante el mismo tiempo.

Se estudian a continuación los distintos parámetros que puedan influir sobre el desarrollo del complejo Hg(II)-DPST, con el fin de establecer las condiciones espectrofotométricas óptimas para la determinación de mercurio.

Influencia del pH

La representación gráfica de la curva absorbancia-pH nos permite estudiar la influencia de esta variable sobre el complejo Hg(II)-DPST.

Las muestras se prepararon en un medio que contenía un 40% de dimetilformamida, utilizándose 3 ml de DPST al 0,1% en dimetilformamida, y HCl o KOH para ajustar el pH. Las longitudes de onda seleccionadas fueron 400, 415 y 420 nm, estas dos últimas disminuyen considerablemente la absorción del reactivo.

En las Figuras 68 y 69 se muestran las curvas absorbancia-pH del quelato. Podemos observar que la absorbancia disminuye por encima de pH 7 y por debajo de pH 4, debido a la fuerte absorción del reactivo a esos valores de pH, estando la zona óptima comprendida entre 4,5 y 6,5 en las condiciones experimentales mencionadas.

Influencia de la disolución reguladora del pH y de la fuerza iónica

Para conseguir un pH comprendido en la zona óptima se eligió la disolución reguladora acético-hidróxido potásico de pH 4,8 que además es 0,1 M en AEDT, y cuya composición está descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicha disolución reguladora (1 - 5 ml) no ejercen influencia sobre la absorbancia del quelato, por lo que se eligieron 2 ml para todos los estudios posteriores. El pH aparente

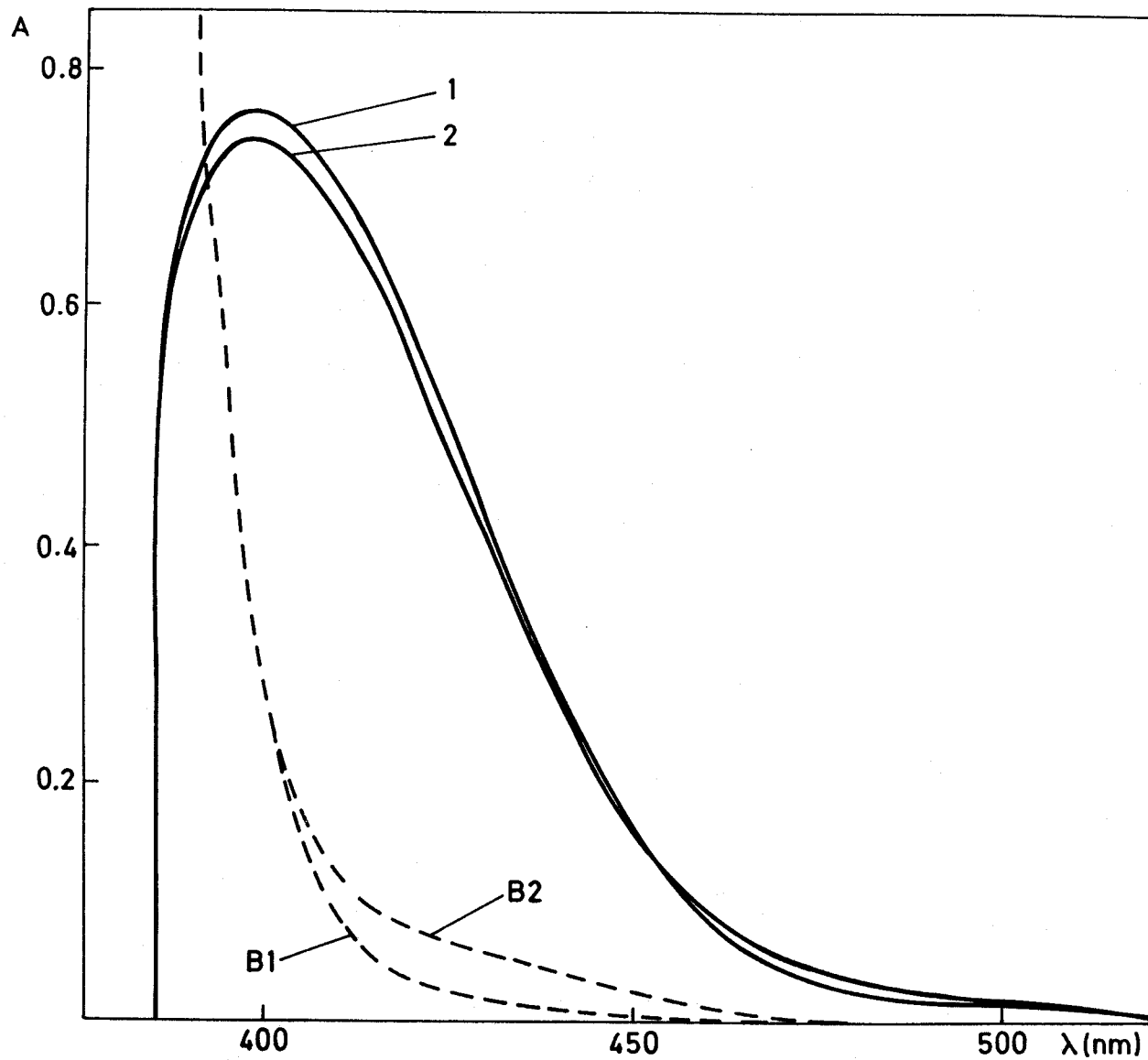
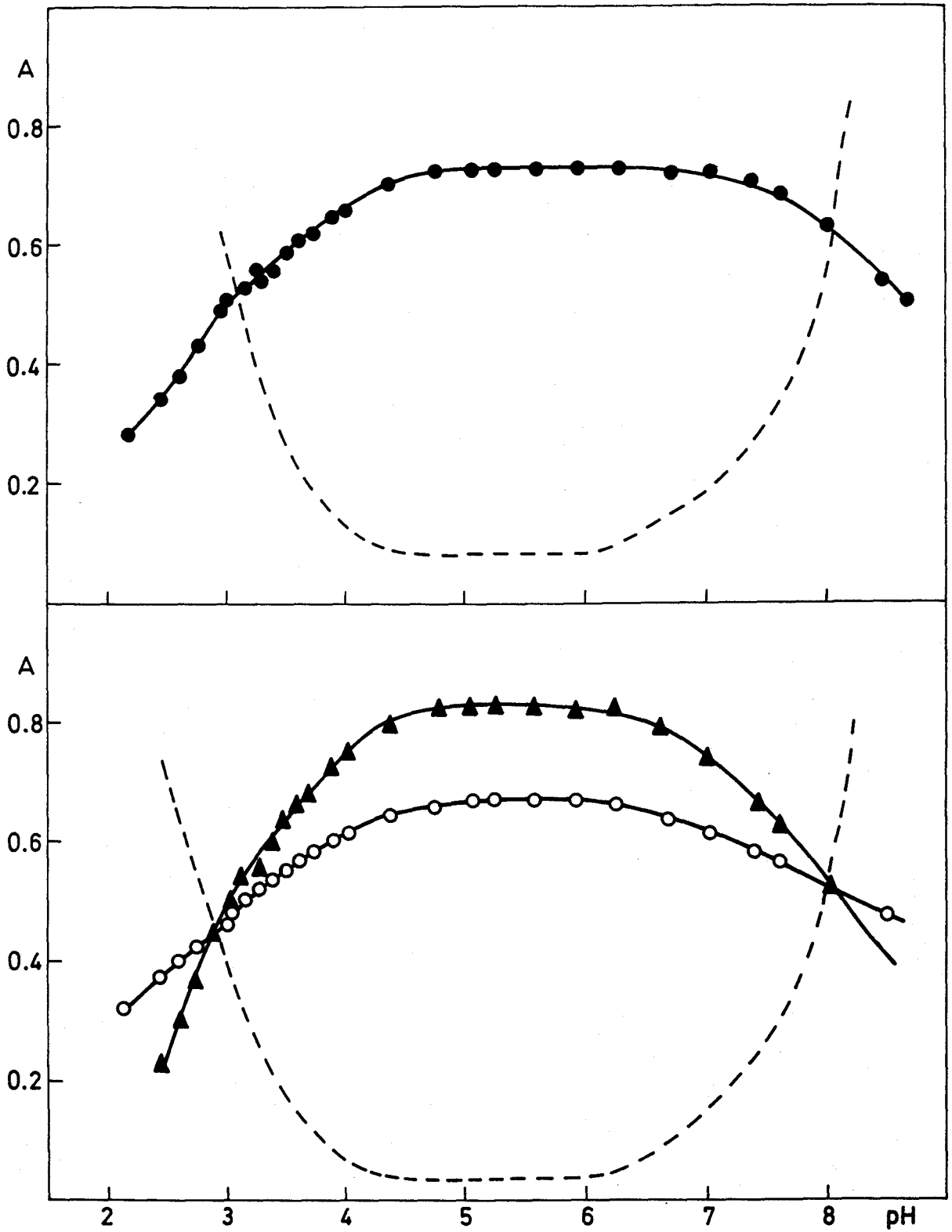


Figura 67.- Espectro de absorción del sistema Hg(II)-DPST a pH 6,3. 3 ppm de Hg(II); 2,5 ml de DPST al 0,1% en DMF; 38% de dimetilformamida. 1-en presencia de AEDT. 2-sin AEDT.



Figuras 68 y 69.- Curva absorbancia-pH del complejo Hg(II)-DPST.
 Hg(II)=3 ppm. ● 415 nm; ○ 420 nm; ▲ 400 nm;
 línea discontinua: blanco frente a agua a
 415 y 420 nm.

alcanzado por las muestras es de $5,8 \pm 0,1$, debido al contenido en dimetilformamida de las mismas.

La adición de cantidades variables de KCl 1 M y KNO_3 1 M (0 - 5 ml) no ejerce influencia sobre la absorbancia, por lo que en experiencias posteriores no se añadió agente salino.

Cantidad óptima de reactivo

Se estudia la cantidad de reactivo necesaria para el desarrollo total de la coloración, preparando una serie de muestras que contienen todas ellas 1,5 ppm de Hg(II) , 2 ml de disolución reguladora acético-acetato potásico y 0,1 M en AEDT, dimetilformamida hasta un 40%, y cantidades variables de reactivo al 0,1% en dimetilformamida (0,5-6 ml).

La absorbancia de este complejo no empieza a estabilizarse hasta relaciones DPST/ Hg(II) superiores a 20, por lo que en todo el trabajo posterior se usaron 3 ml de disolución de reactivo al 0,1%, que supone una relación DPST/ Hg(II) superior a 50.

Efecto del porcentaje de dimetilformamida

El porcentaje de dimetilformamida afecta el valor de la absorbancia de las muestras, así como de los blancos, aumentando ligeramente su valor cuando aumenta el porcentaje de dimetilformamida (Tabla 38).

Las muestras que contienen un bajo contenido de disolvente precipitan con el tiempo, e incluso la que contiene un 20% o inferior precipita recién preparada.

Se ha elegido como medio de trabajo un 40% de dimetilformamida, pues resulta suficiente para impedir la precipitación tanto del reactivo como del complejo, y además se encuentra comprendida dentro de un intervalo en el que hay menores variaciones en el valor de la absorbancia, entre un 35% y un 45%.

Influencia del orden de adición

Variando en todas las formas posibles el orden en que se adicionan el mercurio, el reactivo y la disolución reguladora, se observó que

Tabla 38 . Influencia del porcentaje de dimetilformamida en el complejo Hg(II)-DPST.

Dimetilformamida %	Absorbancia del complejo *			Absorbancia del blanco
	410 nm	415 nm	420 nm	410 nm
20	---	---	---	---
24	0,211	0,191	0,177	0,229
28	0,240	0,225	0,210	0,192
32	0,370	0,344	0,309	0,090
36	0,390	0,363	0,324	0,090
40	0,397	0,370	0,333	0,092
44	0,405	0,380	0,346	0,097
48	0,422	0,401	0,368	0,100
52	0,420	0,401	0,372	0,105

* 1,5 ppm de Hg(II).

dicho orden es indiferente. Se eligió la secuencia mercurio, disolución reguladora y reactivo, que consideramos la más lógica, ya que de esta forma, los iones interferentes se encontrarán enmascarados por el AEDT antes de añadir el reactivo.

Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de mercurio

Como conclusión de los apartados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Hg(II) con DPST:

Técnica.- En matraces de 25 ml, se pone una alícuota de la disolución de mercurio a analizar y 2 ml de disolución reguladora acético-hidróxido potásico de pH 4,8 que es 0,1 M en AEDT. Se espera aproximadamente un minuto y se añaden 3 ml de disolución de DPST al 0,1% en dimetilformamida y 7 ml de dimetilformamida. Se enrasa con agua y se mide la absorbancia a 410, 415 y 420 nm, frente a blanco preparado de igual forma pero sin catión.

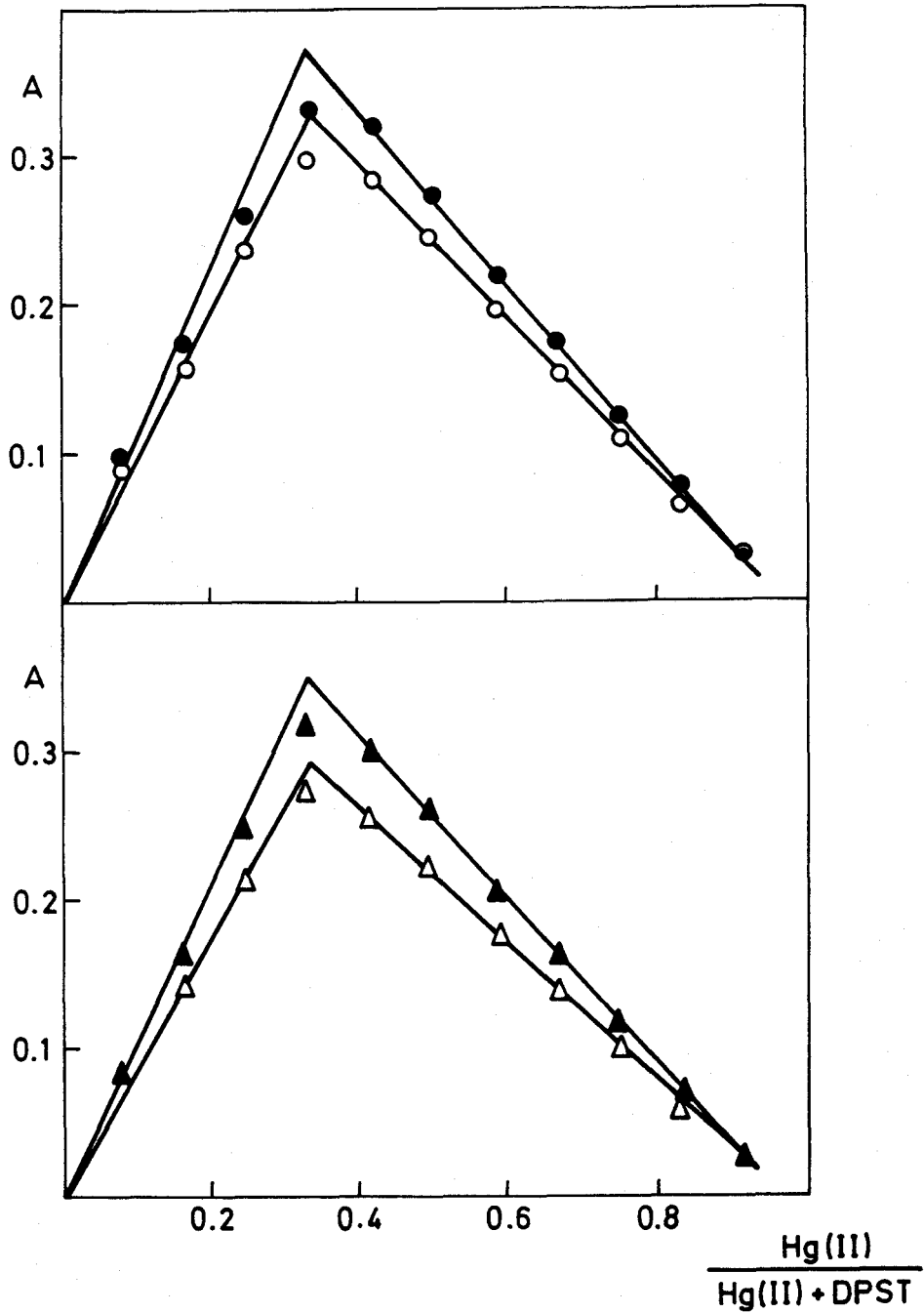
Estequiometría

Se ha determinado la estequiometría del quelato Hg(II)-DPST por los métodos de la razón molar (111) y de las variaciones continuas o de Job (110).

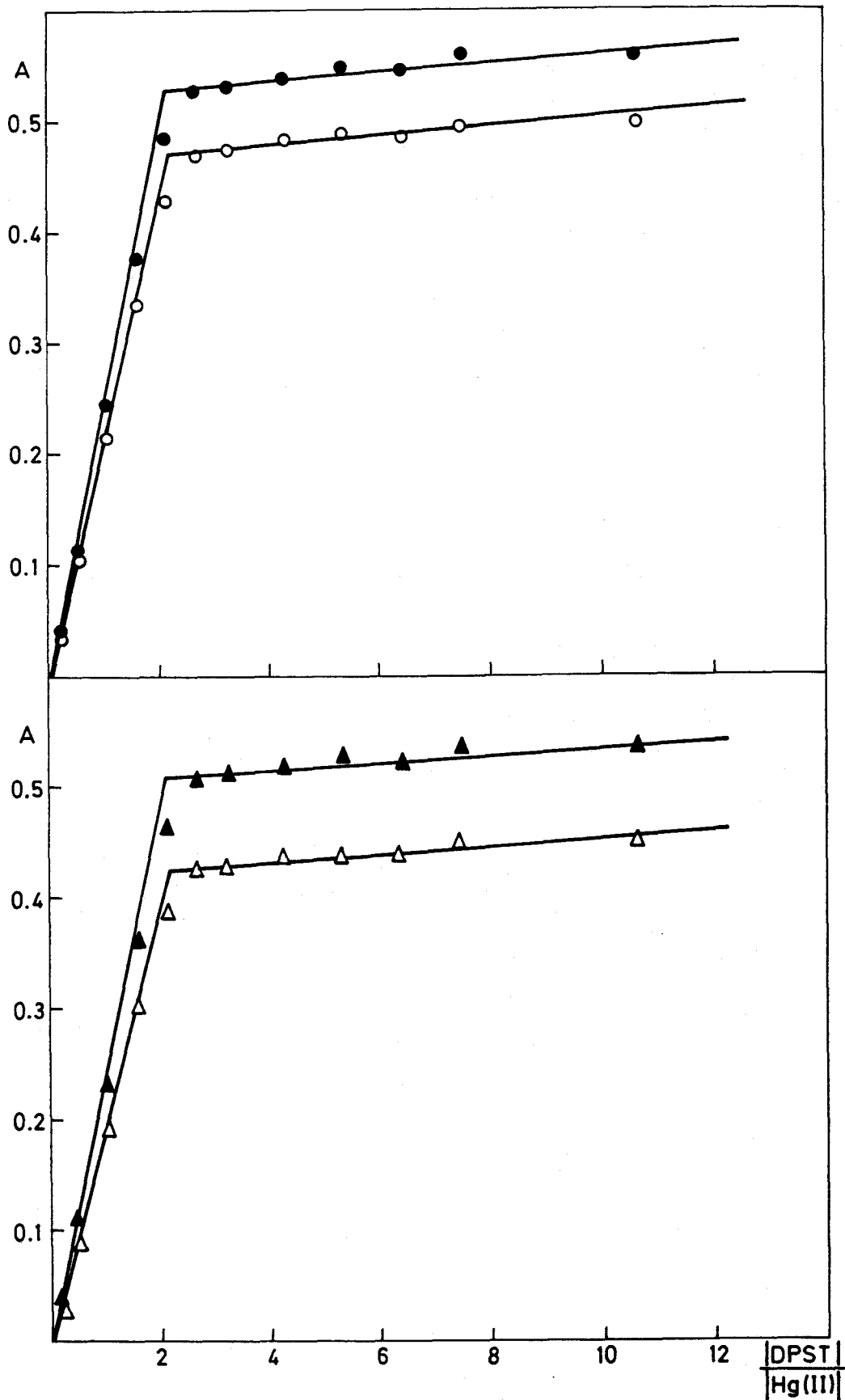
Este estudio se ha realizado siguiendo el procedimiento recomendado y a cuatro longitudes de onda, una de las cuales es la de máxima absorción. Los resultados obtenidos aparecen en las Figuras 70 a 73, de donde se deduce que el máximo de absorción corresponde a una estequiometría 1:2 (catión:reactivo).

Ley de Beer. Gráfico de Ringbom

Siguiendo el procedimiento recomendado, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de mercurio, y se midió la absorbancia a 410, 415 y 420 nm. Los datos obtenidos están recogidos en la Tabla 39, y se han representado en las Figuras 74, 76 y 78. La ley de Beer se cumple entre 0 y 4,2 ppm de Hg(II), para las tres longi-



Figuras 70 y 71.- Estequiometría del complejo Hg(II)-DPST por el método de Job a pH 5,8. Hg(II) + DPST = $2,39 \times 10^{-5}$ M.
 ● 400 nm; ▲ 410 nm; ○ 415 nm; △ 420 nm.



Figuras 72 y 73.- Estequiometría del complejo Hg(II)-DPST por el método de la razón molar a pH 5,8. Hg(II) = 2 ppm. ● 400 nm; ▲ 410 nm; ○ 415 nm; △ 420 nm.

Tabla 39 . Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-DPST.

ppm Hg(II)	A/%T (410 nm)	A/%T (415 nm)	A/%T (420 nm)	log ppm Hg(II)
0,3	0,083/82,5	0,078/83,6	0,070/85,1	-0,52
0,6	0,159/69,3	0,149/71,0	0,135/73,3	-0,22
1,2	0,321/47,8	0,300/50,2	0,271/53,6	0,08
1,5	0,397/40,2	0,371/42,6	0,335/46,2	0,18
2,1	0,560/27,6	0,523/30,1	0,473/33,7	0,32
2,7	0,709/19,5	0,662/21,8	0,597/25,3	0,43
3,0	0,791/16,2	0,740/18,3	0,667/21,5	0,48
3,6	0,950/11,3	0,885/13,1	0,799/15,9	0,56
3,9	1,022/9,5	0,956/11,1	0,864/13,7	0,59
4,2	1,095/8,0	1,024/9,5	0,925/11,9	0,62

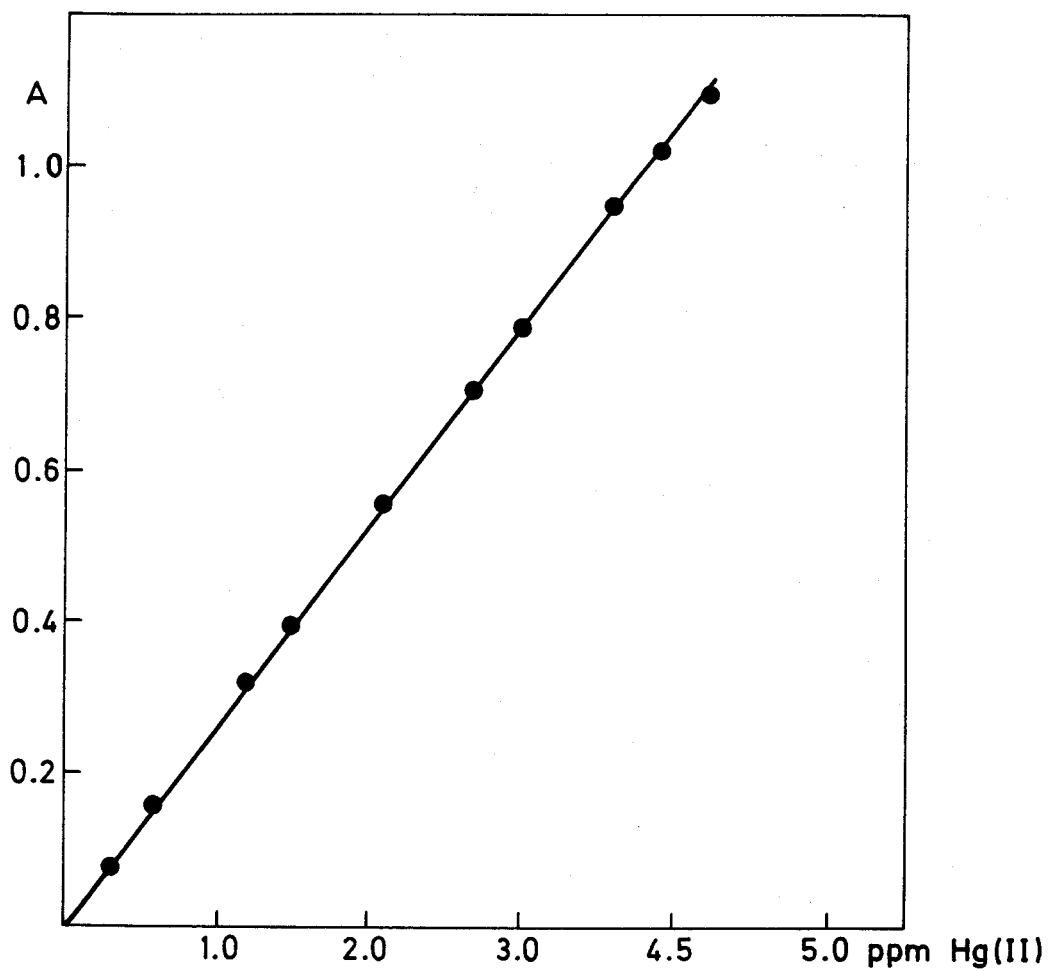


Figura 74.- Ley de Beer para el complejo Hg(II)-DPST a 410 nm.

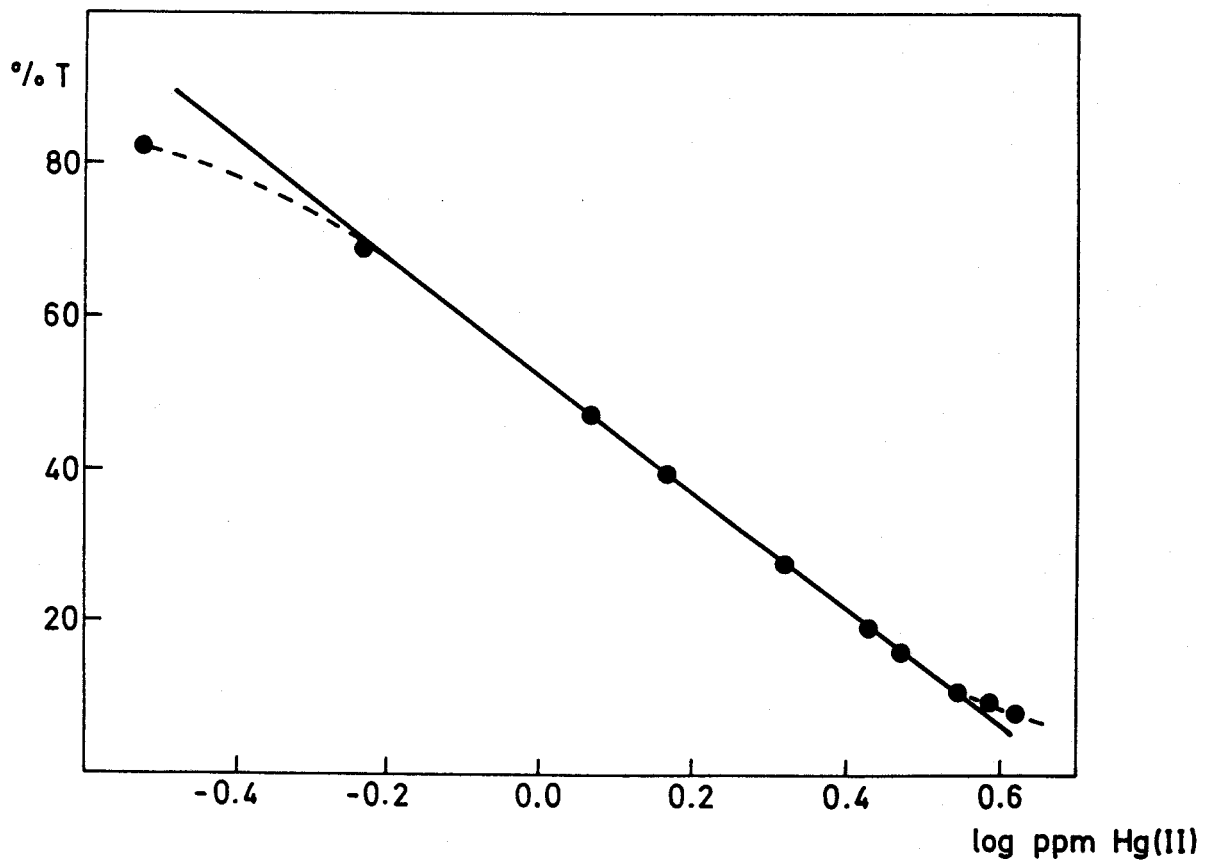


Figura 75.- Gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-DPST a 410 nm.

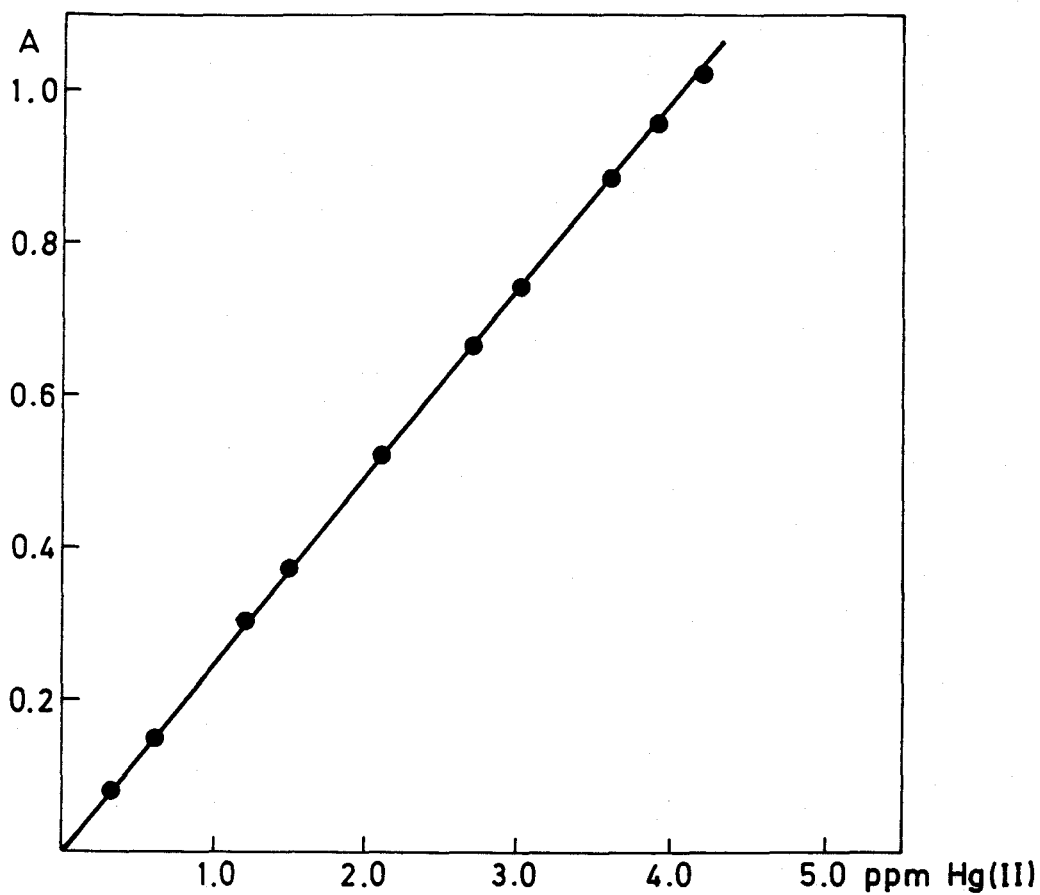


Figura 76.- Ley de Beer para el complejo Hg(II)-DPST a 415 nm.

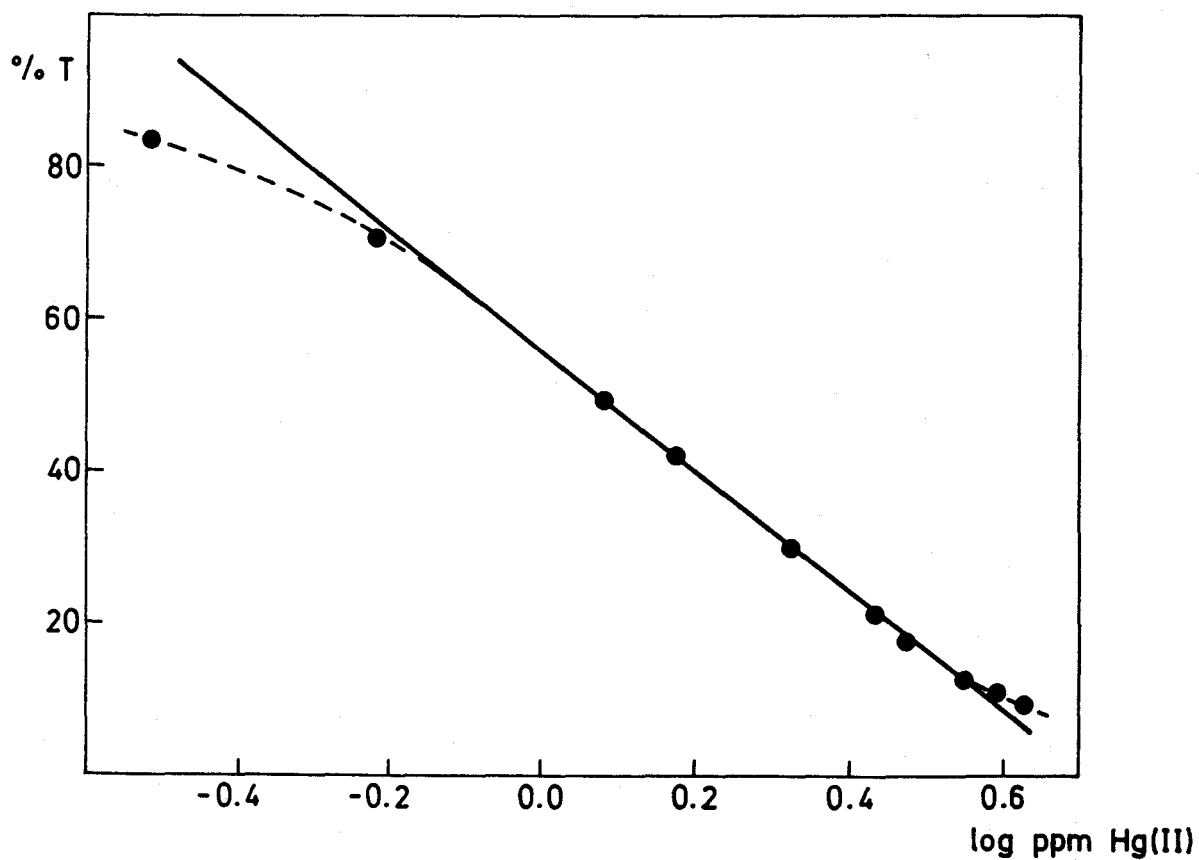


Figura 77.- Gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-DPST a 415 nm.

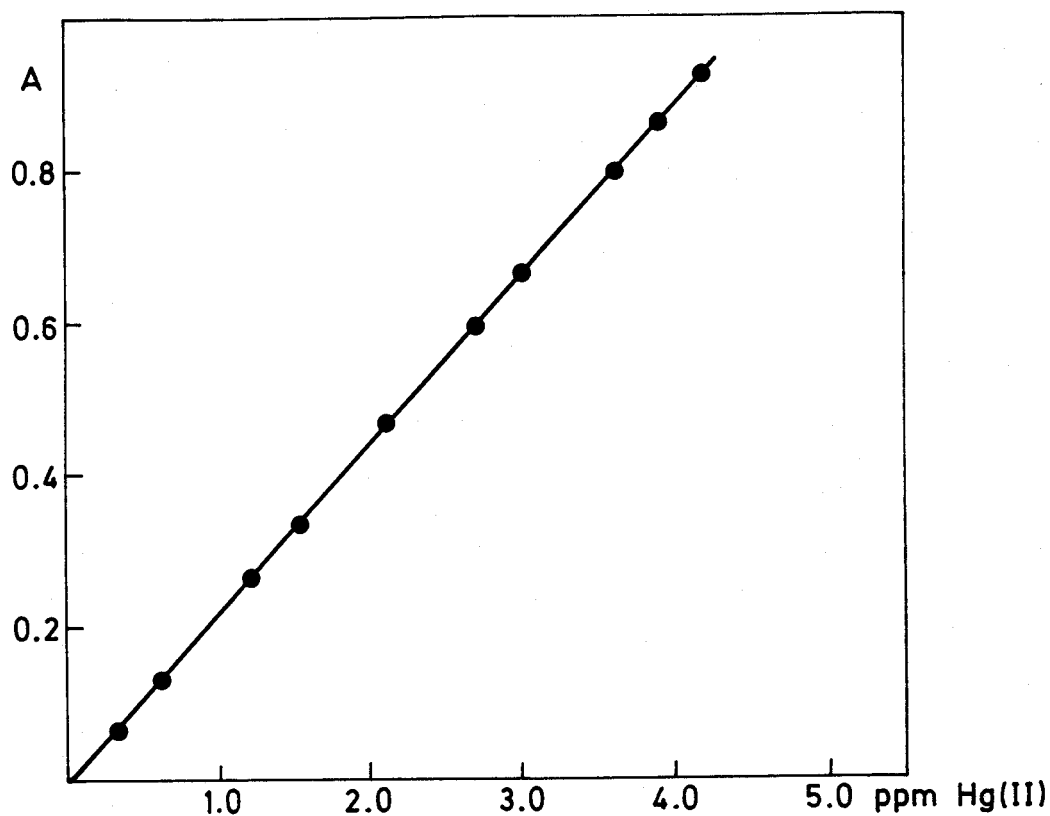


Figura 78.- Ley de Beer para el complejo Hg(II)-DPST a 420 nm.

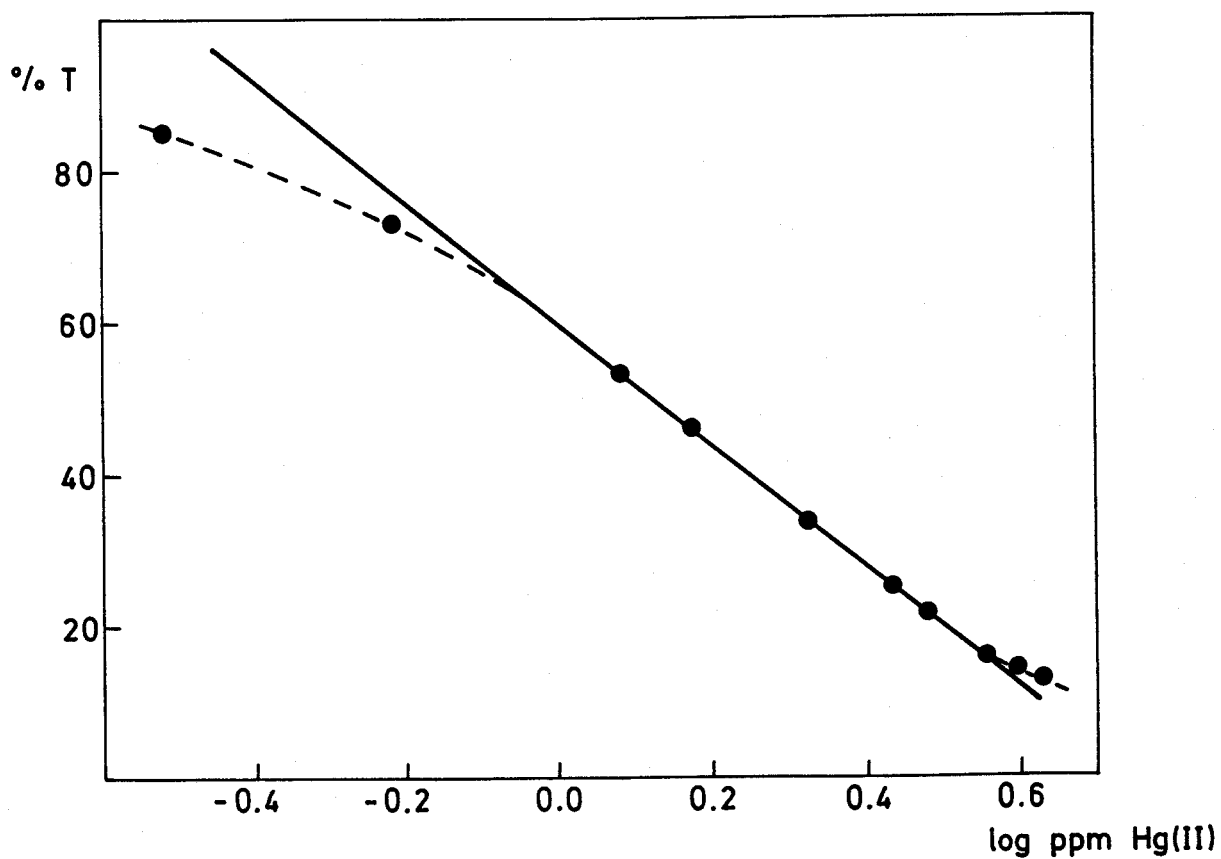


Figura 79.- Gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-DPST a 420 nm.

tudes de onda estudiadas. El tratamiento estadístico indica que las rectas responden a las ecuaciones:

$$y = 0,261 x + 6,36 \times 10^{-3} \qquad y = 0,244 x + 6,17 \times 10^{-3}$$

$$y = 0,220 x + 5,51 \times 10^{-3}$$

respectivamente para 410, 415 y 420 nm, con un coeficiente de correlación de 0,9999. El coeficiente de absortividad molar resultante es de $5,2 \times 10^4$; $4,9 \times 10^4$; y $4,4 \times 10^4$ l. mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente. La sensibilidad, según Sandell (1), es de $3,83 \times 10^{-3}$; $4,10 \times 10^{-3}$; y $4,54 \times 10^{-3}$ µg.cm⁻², a 410, 415 y 420 nm respectivamente.

Para calcular el intervalo de concentración de Hg(II) en el que la determinación tiene un error mínimo, se construye el Gráfico de Ringbom (112), poniendo en abcisas los logaritmos decimales de las concentraciones, y en ordenadas los porcentajes de transmisión correspondientes. Los datos empleados para la construcción de este gráfico se calculan a partir de los obtenidos en la comprobación del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer (Tabla 39). La zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la curva (Figuras 75, 77 y 79), y se encuentra comprendida entre 0,63 y 3,6 ppm de mercurio para 410 nm, y entre 1 y 3,6 ppm de mercurio para 415 y 420 nm.

Seguridad y precisión del método

La reproducibilidad del método se realizó para 0,75 ppm de Hg(II), preparando once muestras el mismo día y utilizando las mismas disoluciones. Los resultados obtenidos para 410, 415 y 420 nm se muestran en la Tabla 40. El porcentaje de error del método resultó ser de $\pm 0,58\%$, $\pm 0,89\%$, y $\pm 1,02\%$, para cada longitud de onda respectivamente, y para un intervalo de confianza del 95%.

Preparando las muestras en distintos días y con diferentes disoluciones, el error del método para el mismo intervalo de confianza fué de $\pm 0,86\%$, $\pm 0,97\%$ y $\pm 1,04\%$ (trece muestras).

Estudio de las interferencias

Siguiendo el método propuesto se han estudiado las interferencias de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de 0,75

Tabla 40 . Reproducibilidad del método.

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día para 0,75 ppm de mercurio.			Absorbancias de la serie preparada en diferentes días para 0,75 ppm de mercurio.		
410 nm	415 nm	420 nm	410 nm	415 nm	420 nm
0,206	0,193	0,173	0,205	0,191	0,171
0,204	0,190	0,170	0,206	0,193	0,173
0,209	0,195	0,176	0,204	0,190	0,170
0,204	0,189	0,170	0,206	0,191	0,172
0,205	0,189	0,170	0,209	0,195	0,176
0,205	0,191	0,171	0,205	0,189	0,170
0,205	0,191	0,171	0,204	0,189	0,170
0,203	0,187	0,167	0,204	0,189	0,170
0,205	0,193	0,171	0,212	0,197	0,176
0,207	0,192	0,173	0,200	0,186	0,166
0,203	0,187	0,167	0,203	0,187	0,167
			0,205	0,191	0,171
			0,205	0,191	0,171
			$\bar{x}=0,205$	$\bar{x}=0,191$	$\bar{x}=0,171$
			$n=11$	$n=13$	
			$s=1,76 \times 10^{-3}$	$s=2,86 \times 10^{-3}$	$s=2,89 \times 10^{-3}$
			$s_m=5,31 \times 10^{-4}$	$s_m=7,94 \times 10^{-4}$	$s_m=8,00 \times 10^{-4}$
			error= $\pm 0,58\%$	error= $\pm 0,86\%$	error= $\pm 1,04\%$
			$s=2,54 \times 10^{-3}$	$s=3,01 \times 10^{-3}$	
			$s_m=7,66 \times 10^{-4}$	$s_m=8,35 \times 10^{-4}$	
			error= $\pm 0,89\%$	error= $\pm 0,97\%$	
			$s=2,60 \times 10^{-3}$		
			$s_m=7,84 \times 10^{-4}$		
			error= $\pm 1,02\%$		

ppm de Hg(II) con DPST.

El criterio para considerar una especie como interferente es fijado como la cantidad de sustancia extraña que hace que se cometa un error superior al $\pm 5\%$ en la determinación de esta cantidad de mercurio.

En la Tabla 41 se detallan todos los resultados obtenidos. Las cantidades de cationes y aniones ensayadas son las que aparecen en esta Tabla, no habiendo sido probadas cantidades superiores.

La utilización de AEDT hace que el método sea muy selectivo, interfiriendo solamente los metales nobles, el tiosulfato y el yoduro.

Interfieren aquellos cationes que forman complejos coloreados con el AEDT, como es el caso del V(V), Fe(II), Fe(III), Cr(III) y en menor medida el Ni(II); pero esta interferencia puede ser eliminada si se utiliza un blanco que contenga el ión interferente. También interfieren los cationes que forman complejos coloreados con el reactivo como Al(III), Ga(III), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), estos dos últimos en menor medida.

Entre los aniones, interfieren los que forman complejos fuertes con el mercurio y aquellos que poseen propiedades reductoras como el nitrito, arsenito y ascorbato, debido a que reducen total o parcialmente al mercurio. Sin embargo, otros como sulfito y oxalato no interfieren.

También interfieren igual que ocurría en la fotometría de zinc, yodato y peryodato a un nivel de 50 ppm, debido a que destruyen parcialmente el reactivo.

No obstante, hay que destacar, que el uso de más de 15.000 ppm de AEDT no modifica la absorción del complejo, por ello lo utilizaremos como agente enmascarante en la eliminación de algunas de las interferencias mencionadas.

Respecto a las tres longitudes de onda estudiadas, puede observarse que, en general, presentan características similares.

Eliminación de interferencias

Aunque el método es muy selectivo, se ha ampliado el nivel de tolerancia para algunos cationes mediante el uso de agentes enmascarantes.

Tabla 41 . Estudio de las interferencias del sistema Hg(II)-DPST.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
1000 Li(I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Na(I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Rb(I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Cs(I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Be(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Mg(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Ca(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 Sr(II)	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Ba(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
200 Al(III)	267	0,77/2,7	0,76/1,3	0,75/0,0
400 Ga(III)	533	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 In(III)	1333	0,74/-1,3	0,74/-1,3	0,74/-1,3
1000 Tl(I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
100 Sn(II)	133	0,77/2,7	0,77/2,7	0,76/1,3
200 Sn(II)	267	0,81/8,0	0,82/9,3	0,82/9,3
1000 Pb(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0

Tabla 41 . Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
100 Sb(II)	133	0,74/-1,3	0,75/0,0	0,75/0,0
500 Bi(III)	667	0,72/-4,0	0,72/-4,0	0,72/-4,0
1000 NH ₄ (I)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
400 Y(III)	533	0,77/2,7	0,76/1,3	0,75/0,0
1000 La(III)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
100 Ce(IV)	133	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
400 Th(IV)	533	0,79/5,3	0,79/5,3	0,80/6,7
1000 UO ₂ (II)(b)	1533	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
50 Ti(IV)(a)	67	0,77/2,7	0,76/1,3	0,75/0,0
50 Zr(IV)	67	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
10 V(V)	13	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
20 V(V)	27	0,79/5,3	0,79/5,3	0,77/2,7
100 V(V)	133	0,98/30,7	0,97/29,3	0,95/26,7
100 V(V) (b)	133	0,76/1,3	0,76/1,3	0,77/2,7
20 Cr(III)	27	0,87/16,0	0,86/14,7	0,83/10,7

(a) Centrifugado.

(b) Medido frente a blanco con ión interferente.

Tabla 41 . Continuación.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
50 Cr(III)(b)	67	0,73/-2,7	0,73/-2,7	0,73/-2,7
500 Mo(VI)	667	0,78/4,0	0,78/4,0	0,77/2,7
500 W(VI)	667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
300 Mn(II)	400	0,78/4,0	0,78/4,0	0,78/4,0
10 Fe(III)	13	0,78/4,0	0,77/2,7	0,75/0,0
20 Fe(III)	27	0,87/16,0	0,84/12,0	0,82/9,3
100 Fe(III)(b)	133	0,80/6,7	0,80/6,7	0,80/6,7
10 Fe(II)	13	0,78/4,0	0,77/2,7	0,75/0,0
20 Fe(II)	27	0,87/16,0	0,84/12,0	0,82/9,3
6 Os(VIII)	8	0,77/2,7	0,76/1,3	0,75/0,0
8 Os(VIII)	11	0,80/6,7	0,78/4,0	0,77/2,7
100 Co(II)(b)	133	0,82/9,3	0,84/12,0	0,85/13,3
10 Ir(III)	13	0,77/2,7	0,78/4,0	0,78/4,0
25 Ir(III)	33	0,97/29,3	1,00/33,3	1,00/33,3
100 Ni(II)	133	0,76/1,3	0,75/0,0	0,75/0,0
200 Ni(II)	267	0,85/13,3	0,84/12,0	0,82/9,3

(b) Medido frente a blanco con ión interferente.

Tabla 41 . Continuación.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
0,05 Pd(II)	0,07	0,78/(,0	0,77/2,7	0,76/1,3
0,075 Pd(II)	0,10	0,79/5,3	0,78/4,0	0,77/2,7
0,10 Pd(II)	0,13	0,86/14,7	0,85/13,3	0,85/13,3
0,30 Cu(II)	0,40	0,77/2,7	0,77/2,7	0,75/0,0
0,50 Cu(II)	0,67	0,78/4,0	0,78/4,0	0,77/2,7
1,0 Cu(II)	1,33	0,85/13,3	0,85/13,3	0,85/13,3
0,10 Ag(I)	0,13	0,78/4,0	0,77/2,7	0,76/1,3
0,50 Ag(I)	0,67	0,88/17,3	0,85/13,3	0,83/10,7
2,0 Au(III)(c)	2,67	1,07/43,0	1,09/44,9	1,10/47,4
500 Zn(II)	667	0,76/1,3	0,76/1,3	0,75/0,0
400 Cd(II)	533	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
500 Cd(II)	667	0,84/12,0	0,85/13,3	0,85/13,3
2000 $B_4O_7^{2-}$	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
5000 $B_4O_7^{2-}$	6667	0,78/4,0	0,77/2,7	0,77/2,7
2000 NO_3^-	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
50 NO_2^-	67	0,78/4,0	0,77/2,7	0,77/2,7

(c) Filtrado.

Tabla 41 . Continuación.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/% error a 420 nm
100 NO ₂ ⁻	133	0,86/14,7	0,84/12,0	0,84/12,0
1000 PO ₄ ³⁻	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 PO ₄ ³⁻	2667	0,77/2,7	0,77/2,7	0,77/2,7
4000 PO ₄ ³⁻	5333	0,82/9,3	0,81/8,0	0,82/9,3
2000 P ₂ O ₇ ⁴⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 AsO ₄ ³⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
100 AsO ₃ ³⁻	133	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
8000 SO ₃ ²⁻	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 SO ₄ ²⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
100 SCN ⁻	133	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 SCN ⁻	1333	0,78/4,0	0,78/4,0	0,78/4,0
3000 SCN ⁻	4000	0,80/6,7	0,79/5,3	0,80/6,7

Tabla 41 . Continuación.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
0,1 S ₂ O ₃ ²⁻	0,13	0,72/-4,0	0,71/-5,3	0,70/-6,7
0,2 S ₂ O ₃ ²⁻	0,27	0,68/-9,3	0,67/-10,7	0,66/-12,0
1000 F ⁻	1333	0,78/4,0	0,78/4,0	0,78/4,0
2000 Cl ⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 ClO ₃ ⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 ClO ₄ ⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 Br ⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
2000 BrO ₃ ⁻	2667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
25 I ⁻	33	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
50 I ⁻	67	0,72/-4,0	0,72/-4,0	0,72/-4,0
100 I ⁻	133	0,62/-17,3	0,63/-16,0	0,63/-16,0
10 IO ₃ ⁻	13	0,78/4,0	0,78/4,0	0,78/4,0
50 IO ₃ ⁻	67	0,88/17,3	0,86/14,7	0,83/10,7
25 IO ₄ ⁻	33	0,76/1,3	0,75/0,0	0,75/0,0
50 IO ₄ ⁻	67	0,80/6,7	0,79/5,3	0,77/2,7

Tabla 41 . Continuación.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm
5000 CO ₃ ²⁻	6667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
10000 Tartrato	13333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
5000 Citrato	6667	0,76/1,3	0,76/1,3	0,75/0,0
4000 Oxalato	5333	0,76/1,3	0,77/2,7	0,77/2,7
50 Tioglicolato	67	0,70/-6,7	0,68/-9,3	0,68/-9,3
1000 Tricloroacetato	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0
1000 Ascorbato	1333	0,74/-1,3	0,74/-1,3	0,74/-1,3
2000 Ascorbato	2667	0,67/-10,7	0,67/-10,7	0,67/-10,7
15000 AEDT(d)	20000	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0

(d) En la cantidad indicada no se incluye el AEDT incorporado por la disolución reguladora.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 42. Puede observarse que el uso de mayores cantidades de AEDT, aumenta considerablemente la tolerancia para el Zn(II), Cd(II), Mn(II) y Ni(II). El citrato elimina la interferencia de hasta 1000 ppm de Sn(II) y 500 ppm de Sb(III).

La interferencia debida al Cu(II), cabe señalar que puede evitarse mediante el uso de AEDT hasta un nivel de 1,0 ppm.

Como podemos observar, el uso de AEDT como agente enmascarante ofrece grandes ventajas en la determinación espectrofotométrica de mercurio con el reactivo DPST. En la Tabla 43 se encuentran recogidos otros reactivos espectrofotométricos para la determinación de mercurio. El método propuesto en la presente Memoria puede compararse favorablemente, y en algunos casos, por su sensibilidad, selectividad y por ser un procedimiento directo, en el que no se necesita utilizar la extracción.

Tabla 42 . Eliminación de interferencias.

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado/%error a 410 nm	Hg hallado/%error a 415 nm	Hg hallado/%error a 420 nm	Enmascarante ppm
1000 Sn(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5000 Citrato
500 Sb(III)	667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5000 Citrato
1000 Mn(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5 ml AEDT 0,1M
500 Ni(II)(a)	667	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5 ml AEDT 0,1M
1,0 Cu(II)	1,33	0,76/1,3	0,77/2,7	0,77/2,7	7 ml AEDT 0,1M
3,0 Cu(II)	4,00	0,80/6,7	0,81/8,0	0,81/8,0	10 ml AEDT 0,1M
5,0 Cu(II)	6,67	0,85/13,3	0,86/14,7	0,86/14,7	12,5 ml AEDT 0,1M
1000 Zn(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5 ml AEDT 0,1M
1500 Zn(II)	2000	0,76/1,3	0,77/2,7	0,75/0,0	5 ml AEDT 0,1M
1000 Cd(II)	1333	0,75/0,0	0,75/0,0	0,75/0,0	5 ml EADT 0,1M

(a) Medido frente a blanco con Ni(II) y AEDT.

Tabla 43 . Estudio comparativo de varios reactivos propuestos para la determinación espectrofotométrica de mercurio.

Reactivo	λ max	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ditizona	480	6,8	0,5 N H_2SO_4	Extracción en Cl_4C .	107
4,4'-bis(dimetil-amino)tiobenzofenona	550	8,8	3,0 \pm 0,2	Extracción en alcohol isoamílico.	171
di- β -naftiltio-carbazona	515	no dado	1,5	Extracción en cloroformo.	172
Difenilcarbazona	570	no dado	6 - 8	Extracción en benceno.	173
p-dimetilaminobencilidenrodanina	480	-1,5	0,08M HNO_3	Medio acuoso. No cumple la ley de Beer. Estable solo 20 min.	174,175
Piridin-2-azo-p-dimetilanilina	550	3,8	6,0 - 6,5	Medio acuoso.	176
4,5-difenil-2-(8-quinolilazo)imidazol	580	7,4	no dado	Extracción. Interfieren AEDT, Cu, V, y otros.	177
Cristal violeta + Br	595	9,6	0,9 - 1,2	Extracción en acetato de isopentilo. Interfieren Sb, Cd, Pb.	178

Tabla 43 . Continuación.

Reactivo	λ max	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
di-2-piridilglio- xal-2-quinolilhi- drazona	485	3,9	6,8 - 9,6	Medio etanólico. Interfieren Co, Zn, Fe, AEDT, y otros.	179
Cloruro de 1-hexa- decilpiridina + ditizona	555	8,4	12,9	Medio acuoso. Interfieren Cd, Zn, Co, Cu, y Ag.	180
Verde malaquita + I ⁻	630	8,7	4,5 - 7,5	Extracción en benceno.	181
Violeta de metilo + I ⁻	600	7,1	4,5 - 7,5	Extracción en tolueno.	181
1-(2-piridilmeti- len)-5-(salicilme- tilen)-tiocarbohi- drazona	400	6,4	4,2 - 5,5	40 % de dimetilformamida.	20
1-(di-(2-piridil) metiliden)-5-(sa- licilmetiliden)- tiocarbohidrazona	410	5,2	4,5 - 6,5	40 % de dimetilformamida.	---

APLICACION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO PROPUESTO
Hg-DPST A LA DETERMINACION DE MERCURIO EN PREPARACIONES
FARMACEUTICAS

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATRIZ EN LA DETERMINA-
CION DE MERCURIO POR EL METODO PROPUESTO EN AGUA DE
MAR

Determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas

Las sales inorgánicas de mercurio y ciertos compuestos organomercuriales son utilizados como principios activos en preparaciones farmacéuticas. Los compuestos de mercurio más utilizados y sus fines terapéuticos se relacionan a continuación:

CLORURO DE MERCURIO	como	ANTISEPTICO
YODURO DE MERCURIO	como	ANTISEPTICO
OXIDO DE MERCURIO	como	ANTISEPTICO
MERCUROFILINA	como	DIURETICO
MERBROMINA	como	CICATRIZANTE y ANTISEPTICO
TIOMERSAL	como	ANTIFUNGICO DE ADMINISTRACION NO SISTEMATICA
BORATO DE FENILMERCURIO	como	ANTIFUNGICO DE ADMINISTRACION NO SISTEMATICA, ANTISEPTICO y COADYUVANTE FARMACEUTICO

El efecto antiséptico, o más específicamente bacteriostático, de estos compuestos de mercurio es debido a la lenta liberación del ión mercurio (II). En cuanto a la acción diurética de los organomercuriales, es consecuencia de que inhiben los sistemas enzimáticos de transporte del Na^+ a nivel del tramo ascendente del asa de Henle y del túbulo distal. Son, por tanto, diuréticos de potente acción.

Debido a la alta toxicidad de los compuestos de mercurio, la dosificación en el preparado farmacéutico debe estar perfectamente cuidada, por lo que el análisis del contenido de mercurio debe realizarse rutinariamente, y mediante un método que merezca toda confianza.

La British Pharmacopoeia (80) no da ningún procedimiento para el control de compuestos organomercuriales, como acetato de fenilmercurio (II), o nitrato, o tiomersal (etilmercuritiosalicilato sódico) en inyectables, colirios o lociones oculares, sin embargo, su uso como bactericidas en tales preparaciones es oficial. Esta farmacopea propone la tioacetamida como test de análisis para metales pesados en general, el cual es poco sensible para el mercurio.

La U.S. Pharmacopoeia (81) recomienda la valoración volumétrica con tiocianato.

Los métodos oficiales de análisis (AOAC) (160) recomiendan la valoración con tiocianato, un método gravimétrico y la espectroscopía de absorción atómica. Como podemos observar, excepto este último,

los métodos oficiales propuestos son poco sensibles para la determinación de pequeñas cantidades de mercurio, y están sujetos a interferencias.

No obstante, un gran número de técnicas analíticas se han aplicado en la determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas, tales como la espectrofotometría (182-185,20), la absorción atómica de vapor frío (82, 186) o de cámara de grafito (187), la valoración catalítica (188), la fluorescencia de rayos X (189), la polarografía (190), la valoración en medio no acuoso con ácido perclórico (191), y la activación neutrónica (192). Algunos de estos métodos no pueden aplicarse en análisis rutinario, siendo los métodos espectrofotométricos y de absorción atómica los más utilizados.

En la presente Memoria se aplica el método espectrofotométrico propuesto Hg-DPST a la determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas. Se han seleccionado aquellas en las cuales el mercurio se encuentra como sal inorgánica y cuya composición se describe a continuación:

"Bañoftal": Acido bórico, 10 mg; epinefrina (DCI) solución 1 por mil, 0,004 ml; borato sódico, 20 mg; cianuro mercúrico, 0,04 mg; ácido pícrico, 0,02 mg; agua destilada estéril, c.s.p. 1 ml.

"Resorpil": Monoacetato de resorcina, 1,6 g; bicloruro de mercurio, 0,02 g; clorhidrato de pilocarpina, 0,05 g; pantotenato cálcico, 0,2 g; vehículo hidroalcohólico perfumado, c.s.p. 100 ml.

"Pantenil": Pantotenato de cal, 1,00 g; ácido para-amino benzoico, 0,50 g; cloruro hidrargírico, 0,225 g; vehículo hidroalcohólico perfumado, c.s.p. 225 ml.

En la Tabla 44 se encuentran recopilados los resultados obtenidos en el análisis de las preparaciones farmacéuticas con DPST, comparándose también con los hallados mediante absorción atómica. Puede observarse una buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

En todos los casos fué posible la determinación directa de mercurio, por simple dilución del preparado.

Puede observarse que en el caso del "Pantenil solu", que es una solución capilar, existe una gran diferencia entre el mercurio encontrado y el que indica el prospecto.

Tabla 44 . Determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas.

Preparación	Fabricante	Volumen de muestra, ml	Hg encontrado, ppm \pm s*	Hg encontrado por AAS, ppm
Bañoftal	Cusi	0,5	31,10 \pm 0,40	31,35
Resorpil	Reig Jofre	0,1	146,83 \pm 1,94	147,85
Pantenil	La Química Médica	10	0,18 \pm 0,05**	0,19

* Media de tres determinaciones.

** Determinado por el método de la adición estándar.

Estudio de la influencia de la matriz en la determinación de mercurio en sal y agua de mar

El mercurio tiene existencia natural en el medio ambiente, siendo las fuentes principales la desgasificación de la corteza terrestre y la disolución por las aguas de sus minerales. La estimación de la cantidad de mercurio que llega al medio ambiente por el primer camino es de $3-15 \times 10^4$ toneladas por año (193), y por el segundo $3,8 \times 10^3$ toneladas por año. La cantidad que llega al medio ambiente en razón de las diversas actividades humanas se estima en $8,8 \times 10^3$ toneladas por año, de la minería; $1,6 \times 10^3$ toneladas por año, de la combustión del petróleo y sus derivados; y 4×10^3 toneladas por año, de usos industriales y agrícolas. La afluencia de mercurio generada por las actividades humanas es del orden de 6×10^3 toneladas por año, un orden de magnitud menor que la afluencia natural. Sin embargo, el flujo de mercurio que llega al medio ambiente por las actividades humanas está muy localizado y, en consecuencia, excede en muchas áreas al natural, originándose problemas ambientales asociados con la contaminación de mercurio (194).

Por todo ello, y debido a su alta toxicidad, la determinación de mercurio en el medio ambiente es de enorme interés (162,163).

En el estudio de la contaminación del agua de mar, muchos métodos de análisis han sido propuestos para la determinación de elementos trazas, y entre ellos el mercurio (195,167). Muchos de estos métodos requieren etapas de preconcentración o de eliminación de interferencias antes de llevar a cabo el análisis. Estas etapas previas, junto con la gran variedad de disolventes, reactivos y otros materiales utilizados en el análisis de trazas, aumentan el riesgo de contaminación de las muestras. Esta contaminación debida a las manipulaciones ha sido ampliamente estudiada por D.E. Robertson (196).

En la presente Memoria se ha pretendido comenzar un estudio sobre la contaminación por mercurio en aguas de mar de nuestro litoral andaluz.

El trabajo se inició haciendo un estudio de la influencia de la matriz, generalmente compleja en la que se encuentra el mercurio, sobre la determinación de este metal con DPST siguiendo el método propuesto.

Para ello, se preparó en primer lugar una disolución con una concentración en NaCl próxima a la del agua del mar (197), utilizando para ello sal de cocina, y se hizo un estudio de recuperación de diferentes cantidades de mercurio adicionadas a esta matriz salina. Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 45. Podemos observar que la matriz de cloruro sódico no afecta a los resultados.

La toma de muestra de agua de mar se realizó en distintos puntos de la provincia de Cádiz. Aplicando el método Hg-DPST propuesto, con la ayuda de la adición de cantidades conocidas de mercurio, se observó que la matriz compleja del agua del mar no influye en la recuperación del metal, pero el método no es lo suficientemente sensible como para detectar con seguridad la presencia de mercurio. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 46.

Analizando por absorción atómica las mismas muestras, pudo comprobarse que contenían cantidades del orden de 0,5 ppb de mercurio.

A la vista de estos resultados, se tiene la intención de realizar un estudio más profundo del tema, con mayor número de muestras e incluyendo otras procedentes de efluentes industriales, y considerando técnicas de preconcentración.

Tabla 45 . Determinación de mercurio en sal.

Hg añadido, μg	Hg encontrado, $\mu\text{g} \pm s^*$	Recuperación, %
0	---	---
10	10,02 \pm 0,08	100,2
15	15,07 \pm 0,10	100,5
30	29,95 \pm 0,09	99,8

* Media de tres determinaciones.

Tabla 46 . Determinación de mercurio en cinco muestras de agua de mar.

Hg añadido, μg	Hg encontrado, $\mu\text{g} \pm s^*$	Recuperación, %
0	---	---
10	10,10 \pm 0,08	101,0
15	15,08 \pm 0,09	100,5
30	30,06 \pm 0,10	100,2

* Media de tres determinaciones.

CAPITULO V

DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE Bi(III) CON DPST

Los reactivos propuestos en la literatura analítica para la determinación espectrofotométrica de Bi(III) son, entre otros, la ditizona, el naranja de xilenol y el Bismutiol I (198). El primero de ellos es un reactivo muy sensible, pero poco selectivo. El método es laborioso y tedioso, y requiere de la eliminación de un número elevado de interferencias. El anaranjado de xilenol es utilizado en medio sulfúrico e interfiere el cloruro, no interfiriendo Al y Fe(III). Por último el Bismutiol I se utiliza en medio nítrico y en presencia de goma arábica.

También se han empleado para la determinación espectrofotométrica de Bi(III), el ioduro (199), BiI_4^- -Rodamina B (200) y tiourea (199), presentando todos ellos bastantes interferencias.

En la presente Memoria se aporta un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de Bi(III), que aunque no está tampoco exento de interferencias, puede aplicarse ampliamente en el campo del análisis farmacéutico.

A continuación se estudian las distintas variables que puedan afectar a la reacción Bi(III)-DPST, con vistas a la optimización del método.

Espectro de absorción y estabilidad del sistema Bi(III)-DPST

El ión Bi(III) forma con el reactivo DPST un complejo de color amarillo, con máximo de absorción a 421 nm. En la Figura 80 se encuentra registrado el espectro de absorción del sistema Bi(III)-DPST.

En presencia de un exceso de reactivo se ha estudiado la estabilidad del sistema en medio débilmente ácido (disolución reguladora acético/acetato) comprobándose que el espectro no sufre variación al menos durante 1 h.

Influencia del pH

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la absorción del sistema Bi(III)-DPST. Este estudio se ha llevado a cabo espectrofotométricamente, trazando la curva absorbancia-pH del sistema, que puede observarse en las Figuras 81 y 82 a 420, 421, 430 y 440 nm. Se comprueba que la zona óptima está comprendida entre pH 4 y 6, donde la absorbancia es independiente del pH. El reactivo absorbe fuertemente por debajo

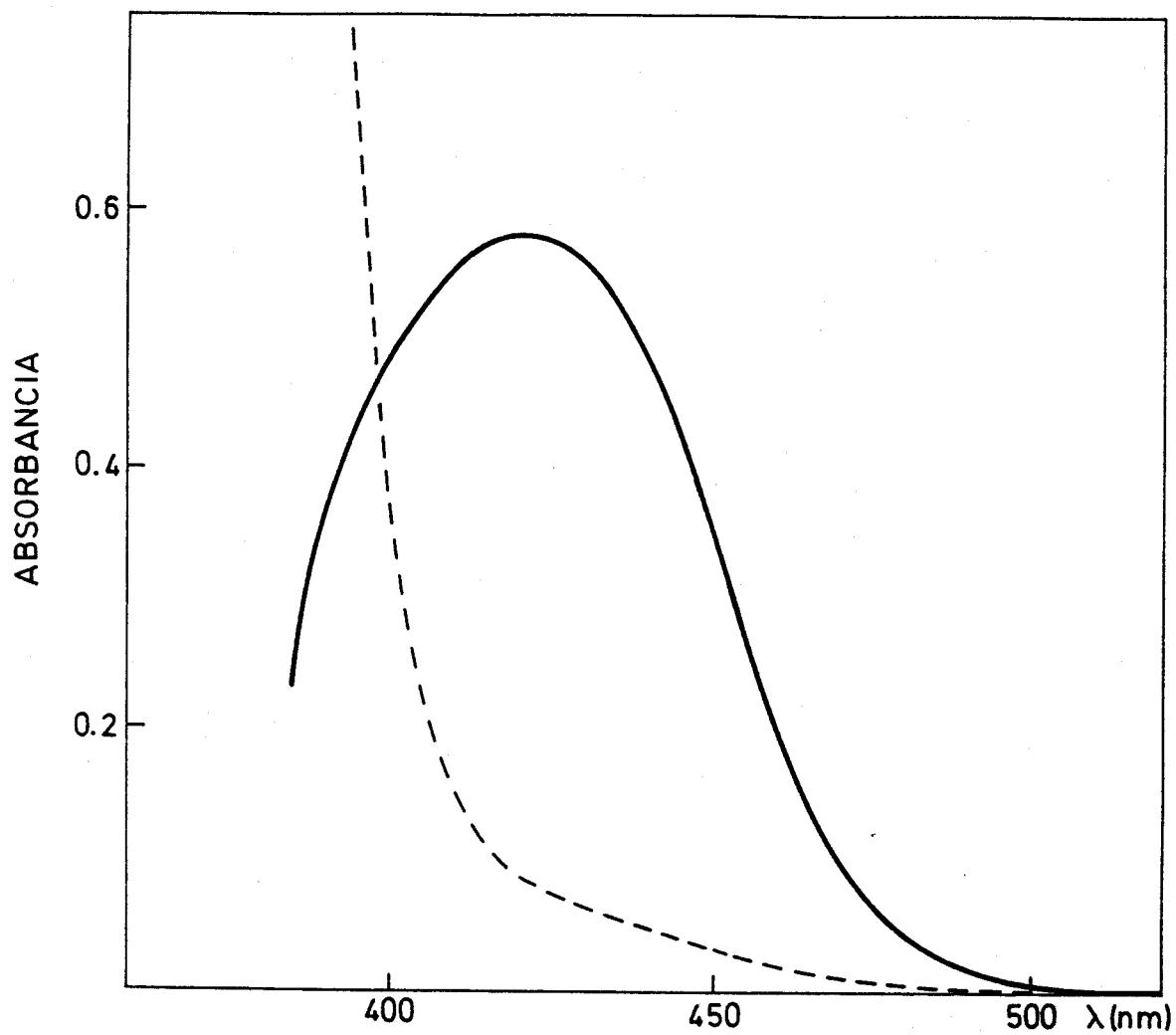
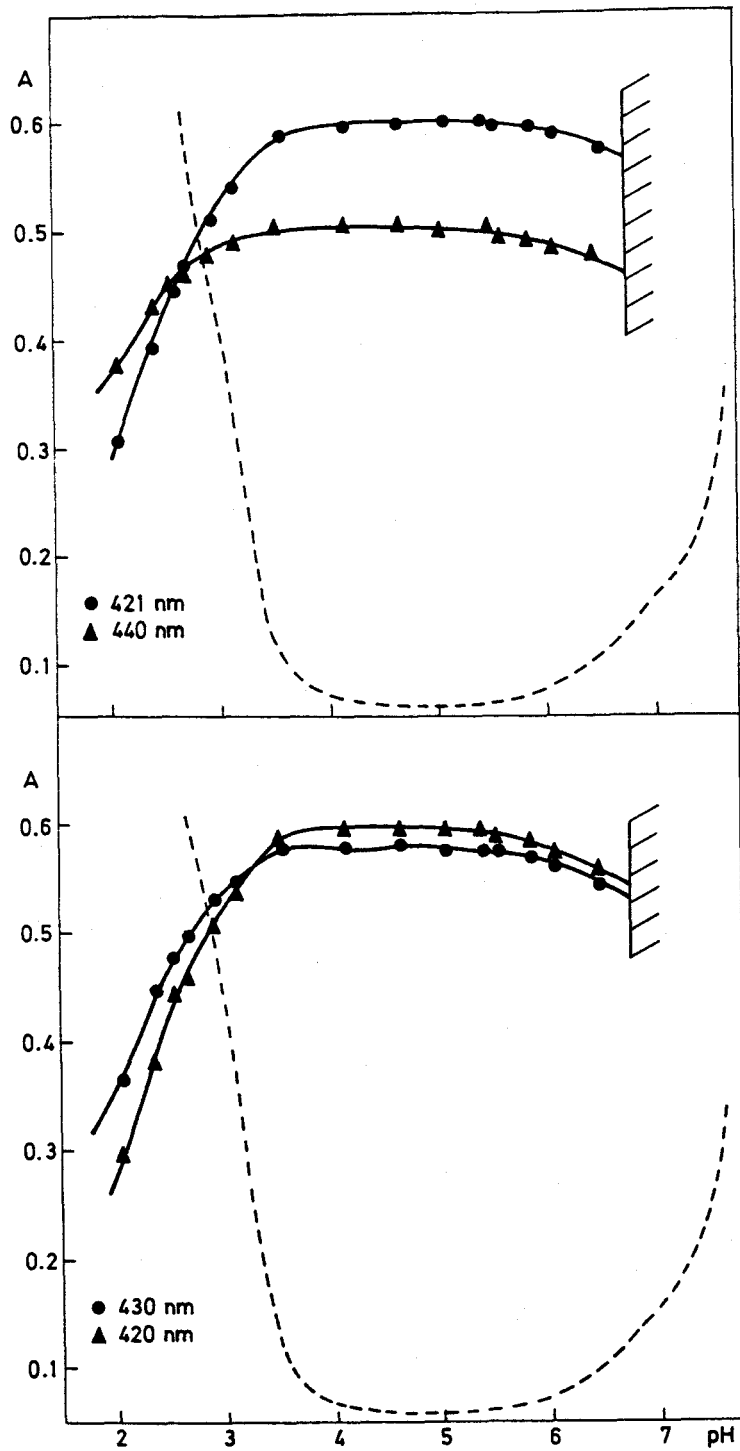


Figura 80.- Espectro de absorción del sistema Bi(III)-DPST a pH 4,4. 2,05 ppm de Bi(III); 2,5 ml de DPST al 0,1% en DMF; 38% de dimetilformamida.



Figuras 81 y 82.- Curva absorbancia-pH del complejo Bi(III)-DPST.
 Bi(III) = 2,05 ppm; línea discontinua: blanco
 frente a agua a 421 nm.

de pH 3, y por encima de pH 6,8 precipita la muestra.

Influencia de la disolución reguladora del pH y de la fuerza iónica

Para conseguir un pH dentro de la zona óptima, se ha usado la disolución reguladora fórmico-hidróxido potásico de pH 3,6 descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicha disolución reguladora (de 1 a 7 ml) no afectan significativamente a la absorbancia del complejo. En todo el estudio posterior, se usaron 3 ml de esta disolución para fijar el pH.

Debido al contenido en dimetilformamida que llevan las muestras, para evitar la precipitación del complejo, el pH aparente obtenido con la disolución reguladora elegida, correspondiente a un pH real de 3,6, es de $4,3 \pm 0,1$.

La adición de cantidades variables (de 0 a 5 ml) de disolución de KCl 1M y KNO_3 1M, no influye en la medida de la absorbancia, por lo que no se usó agente salino en el resto del estudio.

Cantidad óptima de reactivo

El máximo desarrollo de la coloración se consigue a pH 4,3 cuando se usan relaciones DPST/Bi(III) superiores a cinco, por lo que en todo el estudio posterior se usaron 3 ml de disolución de reactivo al 0,1%, lo que supone una relación DPST/Bi(III) superior a 30.

Efecto del porcentaje de dimetilformamida

La adición de cantidades crecientes de dimetilformamida afecta de manera poco significativa a la absorbancia del complejo a 421, 430 y 440 nm, aunque sí afecta muy ligeramente a la absorción del blanco. Se han elegido 7 ml (un 40% en total), ya que dicha cantidad se encuentra en la zona donde el blanco presenta menor absorbancia, y al mismo tiempo impide la precipitación del complejo, ya que las muestras en que el porcentaje es inferior al 25%, se enturbian y posteriormente precipitan.

Como ya hemos comentado, el pH aparente en esta mezcla elegida, correspondiente a un pH real de 3,6, es de $4,3 \pm 0,1$.

Influencia del orden de adición

En experiencias en las que se varió en todas las formas posibles el orden en que se adicionaron el Bi(III), reactivo y disolución reguladora, se observó que dicho orden afecta a la medida de la absorbancia, a todas las longitudes de onda estudiadas, tanto del complejo como del blanco. En la Tabla 47 se encuentran los datos obtenidos a 421, 430 y 440 nm, así como la absorbancia del blanco a 421 nm. Puede observarse que el orden de adición más favorable es: disolución reguladora, catión, reactivo. En estas condiciones la absorbancia del blanco a 421 nm es de $0,064 \pm 0,005$.

Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de bismuto con DPST

En vista de los resultados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento:

Técnica.- En matraces de 25 ml, se ponen 3 ml de disolución reguladora fórmico-hidróxido potásico de pH 3,6 y una alícuota de disolución problema a analizar. Se añaden 3 ml de disolución de reactivo al 0,1% en dimetilformamida y 7 ml más de dicho disolvente. Se enrasa con agua y se mide la absorbancia frente a un blanco preparado de igual forma pero sin catión a 421, 430 y 440 nm.

Estequiometría

Siguiendo el procedimiento recomendado y a las tres longitudes de onda estudiadas se ha determinado la estequiometría del complejo Bi(III)-DPST. Para ello se han utilizado los métodos de la razón molar (111) y de las variaciones continuas o de Job (110).

Los resultados obtenidos aparecen en las Figuras 83 a 88. Puede observarse a partir de ellas que la estequiometría del quelato corresponde a una relación 1:3 (catión:reactivo).

Ley de Beer. Gráfico de Ringbom

Según el procedimiento recomendado, se prepararon una serie de

Tabla 47 . Influencia del orden de adición en el complejo Bi(III)-DPST

Orden de adición C=cación, R=reactivo+DMF, DR=disolución reguladora	Absorbancia del complejo*			Absorbancia del blanco
	421 nm	430 nm	440 nm	421 nm
C - R - DR	0,554	0,547	0,488	0,091
C - DR - R	0,569	0,561	0,500	0,086
DR - R - C	0,584	0,576	0,512	0,070
DR - C - R	0,583	0,575	0,513	0,064
R - C - DR	0,556	0,548	0,490	0,093
R - DR - C	0,575	0,566	0,506	0,079

* 2,06 ppm de Bi(III).

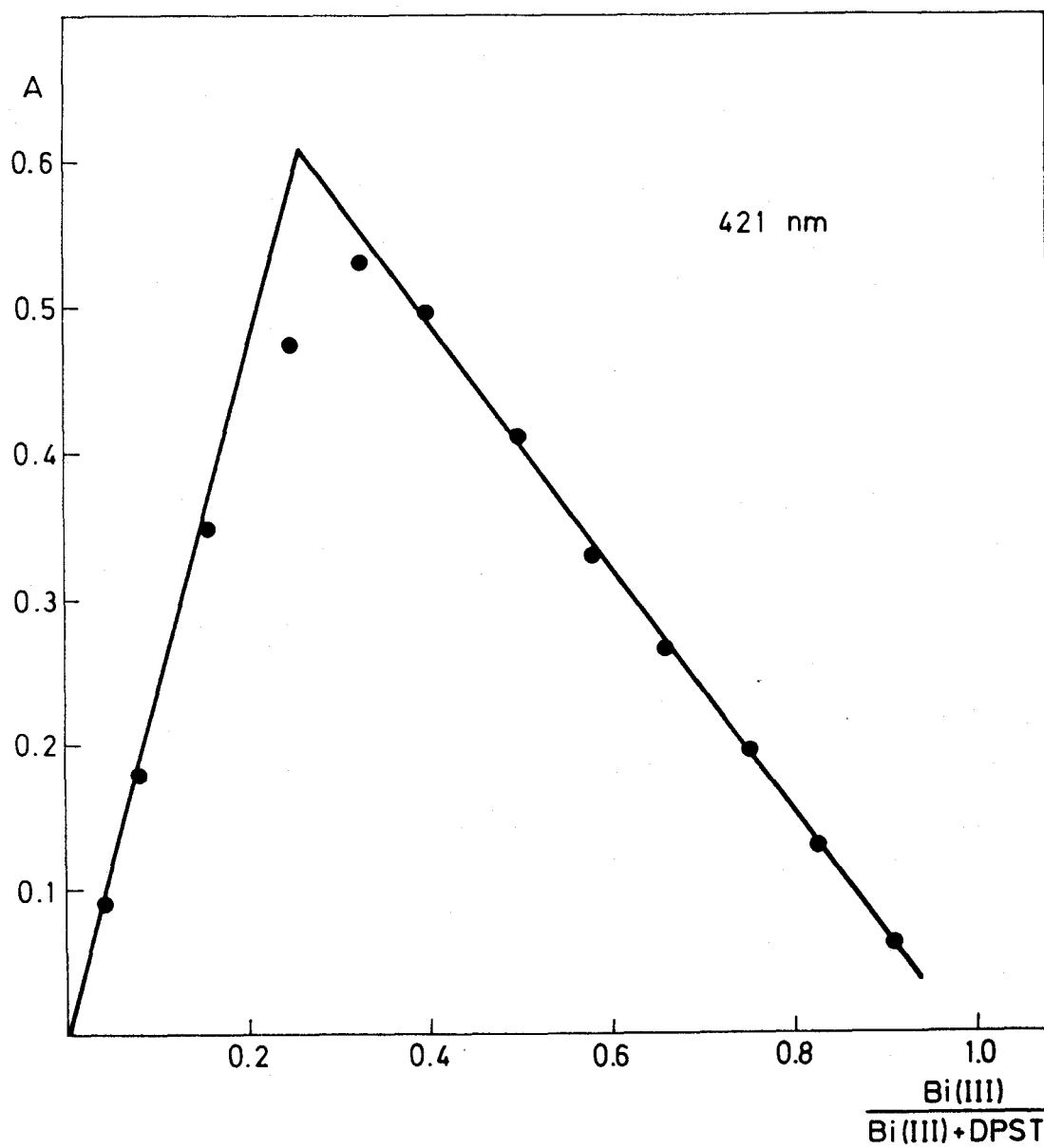
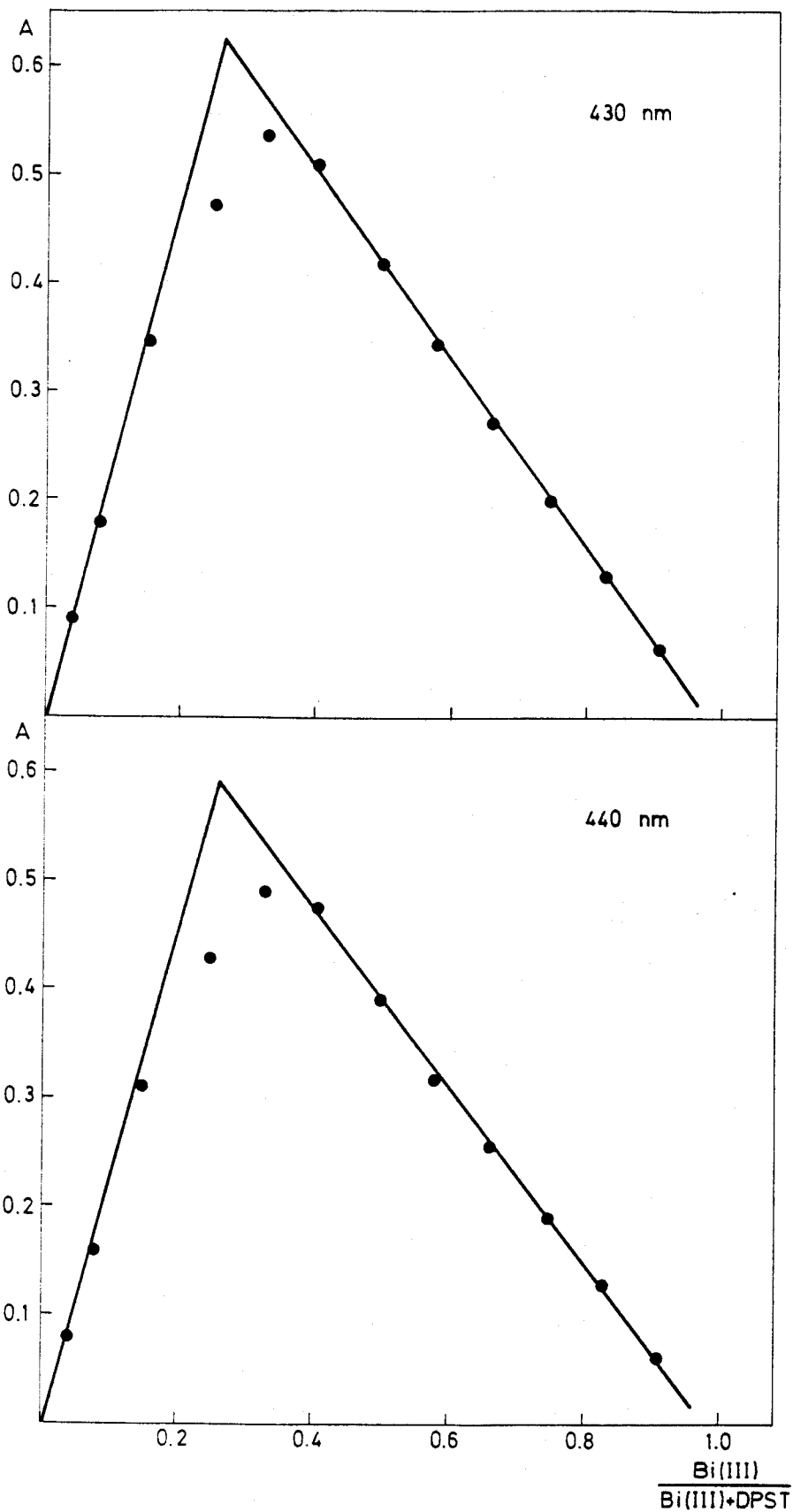


Figura 83.- Estequiometría del complejo Bi(III)-DPST por el método de Job a pH 4,3. $\text{Bi(III)} + \text{DPST} = 3,84 \times 10^{-5} \text{ M}$.



Figuras 84 y 85.- Estequiometría del complejo Bi(III)-DPST por el método de Job a pH 4,3. $\text{Bi(III)} + \text{DPST} = 3,84 \times 10^{-5} \text{M}$.

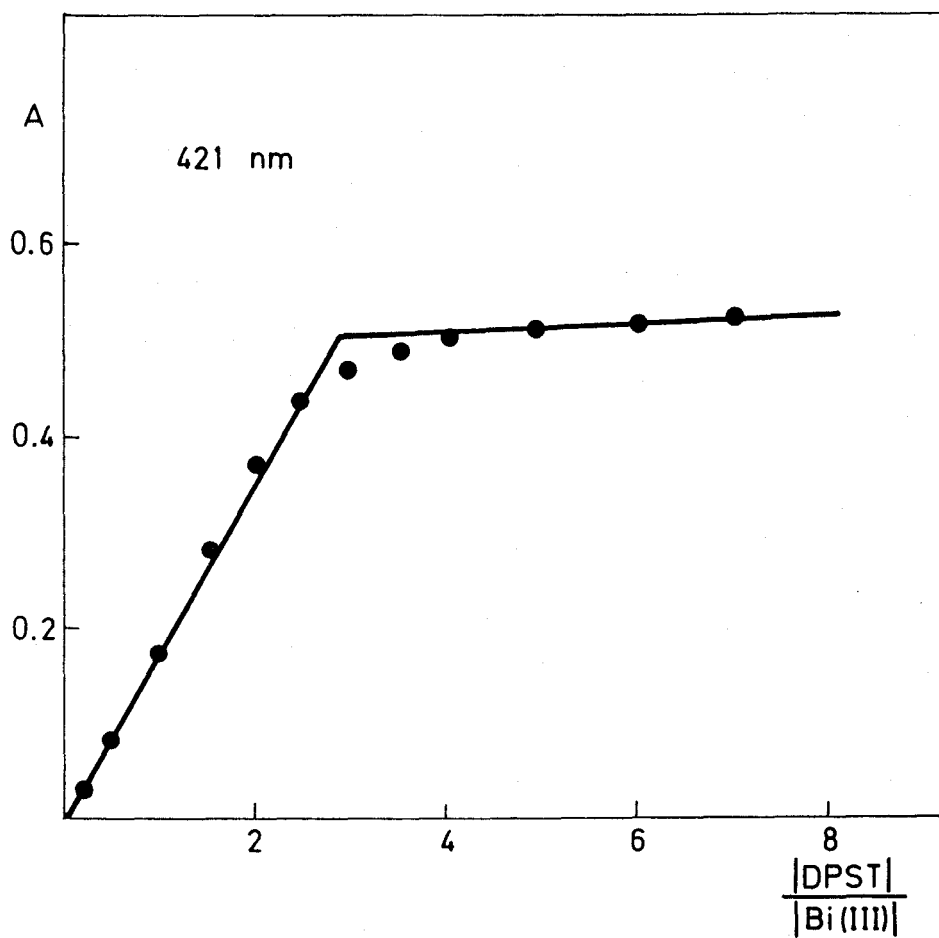
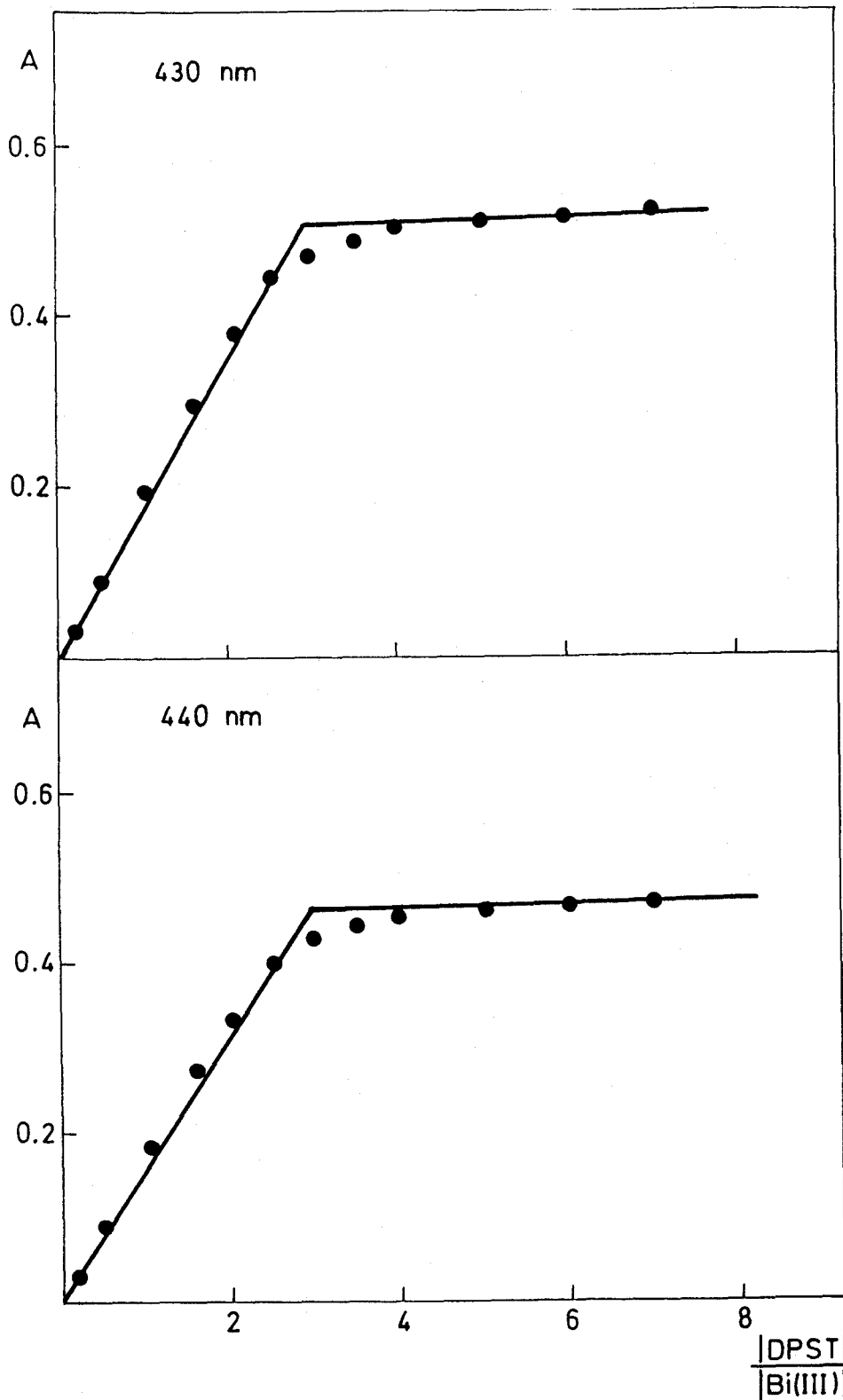


Figura 86.- Estequiometría del complejo Bi(III)-DPST por el método de la razón molar a pH 4,3. Bi(III) = 2 ppm.



Figuras 87 y 88.- Estequiometría del complejo Bi(III)-DPST por el método de la razón molar a pH 4,3. Bi(III) = 2 ppm.

muestras con cantidades variables de bismuto y se midió la absorbancia a 421, 430 y 440 nm. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 48 y están representados en las Figuras 89, 91 y 93. La ley de Beer se cumple entre 0 y 4,2 ppm de Bi(III) para las tres longitudes de onda y las rectas obtenidas responden a las ecuaciones:

$$y = 0,272 x - 8 \times 10^{-4} \quad y = 0,268 x - 4,9 \times 10^{-4}$$

$$y = 0,238 x + 1,15 \times 10^{-3}$$

para cada una de las longitudes de onda estudiadas, y con un coeficiente de correlación de 0,9999 en todos los casos. Los coeficientes de absorptividad molar fueron $5,7 \times 10^4$; $5,6 \times 10^4$; y $5,0 \times 10^4$ $\text{l.mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ respectivamente para cada longitud de onda. La sensibilidad según Sandell (1) es de $3,67 \times 10^{-3}$; $3,72 \times 10^{-3}$; y $4,19 \times 10^{-3}$ $\mu\text{g.cm}^{-2}$ a 421, 430 y 440 nm respectivamente.

La zona de mínimo error según Ringbom (112) está comprendida entre 0,6 y 3 ppm de bismuto para 421 y 430 nm, y entre 1,2 y 3 ppm para 440 nm (Tabla 48, Figuras 90, 92 y 94).

Seguridad y precisión del método

La reproducibilidad del método, para 0,6 ppm de bismuto, preparando todas las muestras el mismo día, indica que el error es de $\pm 0,64\%$, $\pm 0,71\%$ y $\pm 0,97\%$ a 421, 430 y 440 nm respectivamente para un intervalo de confianza del 95% (once muestras).

Preparando las muestras en diferentes días y con disoluciones distintas, el error del método es de $\pm 0,92\%$, $\pm 1,03\%$ y $\pm 1,11\%$ para cada longitud de onda (trece muestras), para el mismo intervalo de confianza. Todos los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 49.

Estudio de las interferencias

Siguiendo el procedimiento recomendado, se ha estudiado la interferencia de iones extraños en la determinación de 1,05 ppm de Bi(III) con DPST. Los datos obtenidos se encuentran en la Tabla 50. El método presenta bastantes interferencias, que no pueden eliminarse debido a que los agentes enmascarantes usuales (tiosulfato, oxalato, AEDT, etc.) interfieren. No interfieren 1000 ppm de tartrato. 1000 ppm de tiosemicarbácida, 1000 ppm de ascorbato y 500 ppm de bicina causan

Tabla 48 . Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Bi(III)-DPST.

ppm Bi(III)	A/%T (421 nm)	A/%T (430 nm)	A/%T (440 nm)	log ppm Bi(III)
0,3	0,078/83,6	0,078/83,6	0,072/84,7	-0,52
0,6	0,163/68,7	0,160/69,2	0,145/71,6	-0,22
1,2	0,326/47,2	0,322/47,6	0,287/51,6	0,08
1,5	0,405/39,4	0,400/39,8	0,357/43,9	0,18
2,1	0,580/26,3	0,573/26,7	0,504/31,3	0,32
2,7	0,735/18,4	0,725/18,8	0,645/22,6	0,43
3,0	0,812/15,4	0,800/15,8	0,712/19,4	0,48
3,6	0,975/10,6	0,962/10,9	0,855/14,0	0,56
3,9	1,060/8,7	1,047/9,0	0,933/11,7	0,59
4,2	1,144/7,2	1,128/7,4	1,002/9,9	0,62

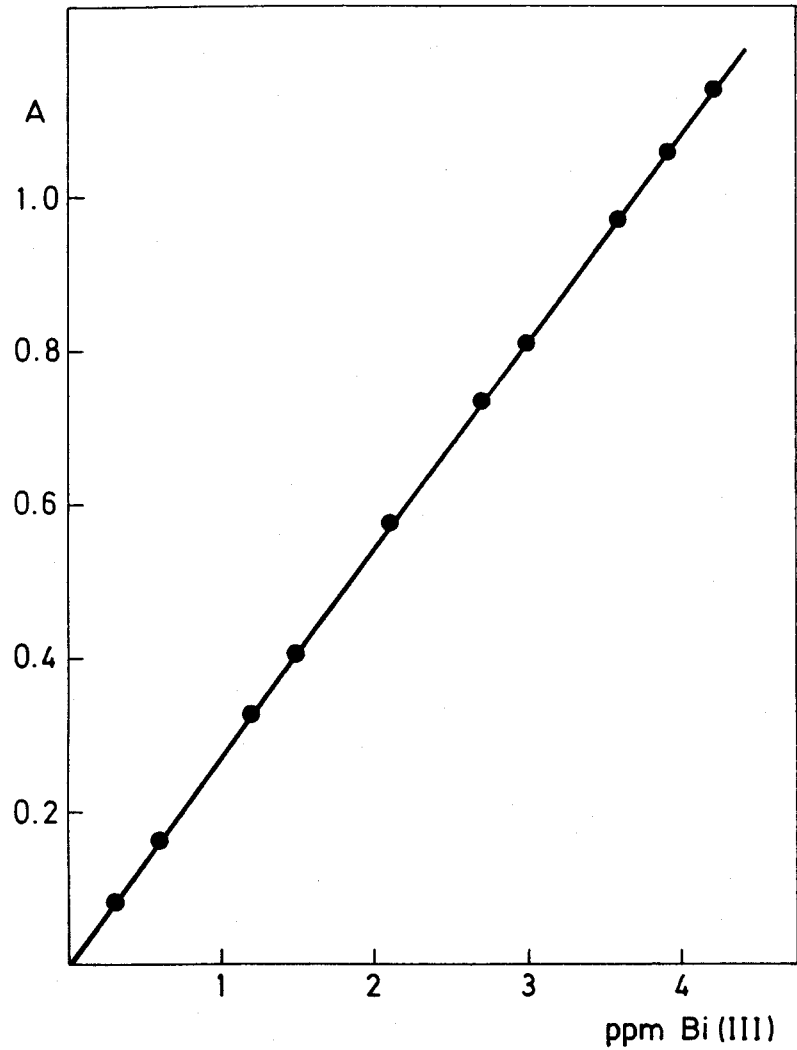


Figura 89.- Ley de Beer para al complejo Bi(III)-DPST a 421 nm.

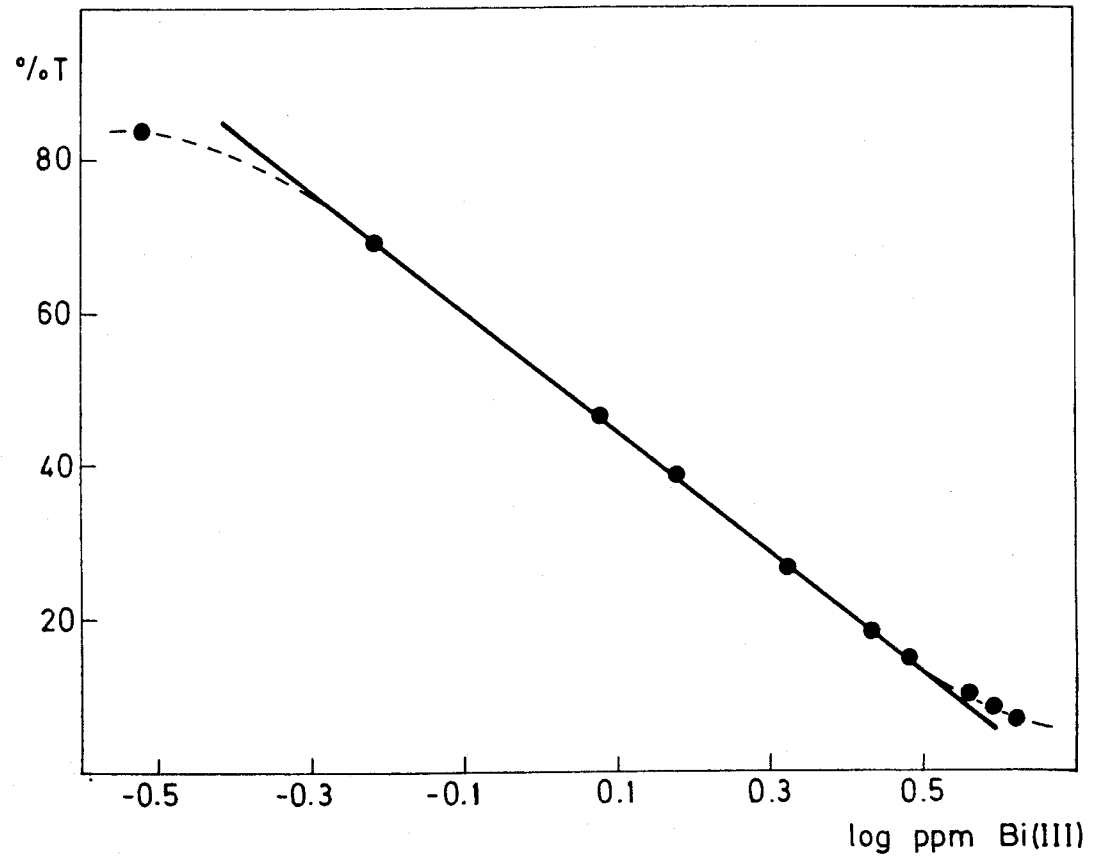


Figura 90.- Gráfico de Ringbom para el complejo Bi(III)-DPST a 421 nm.

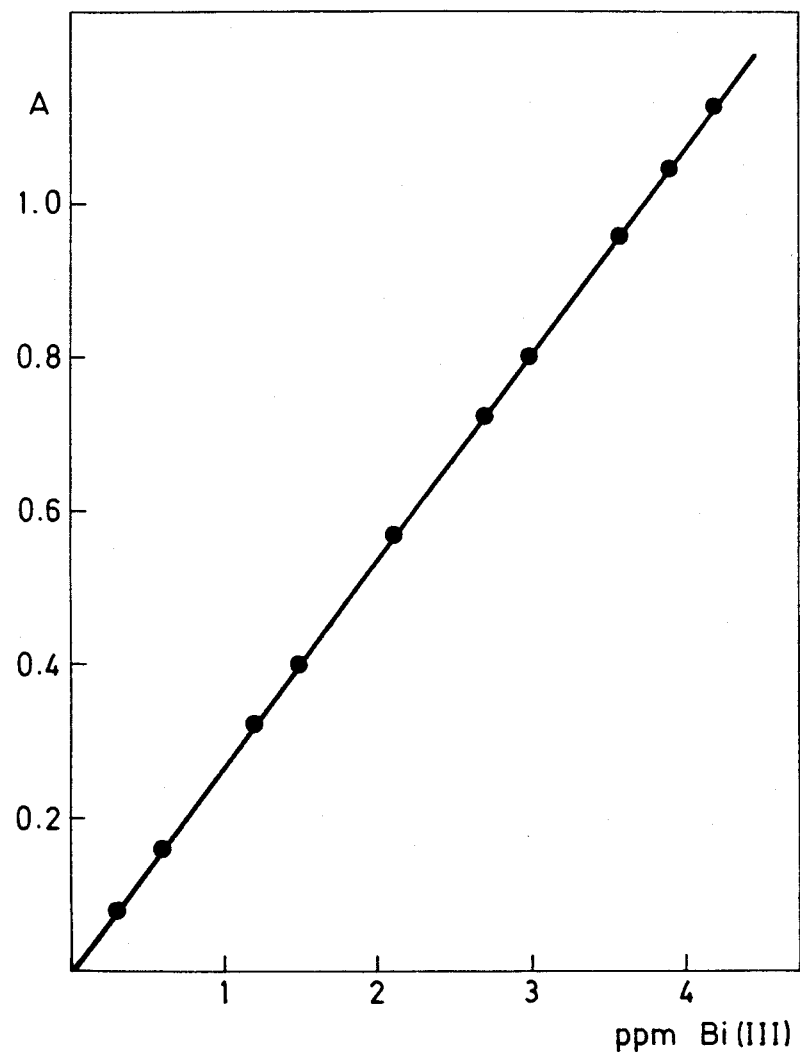


Figura 91.- Ley de Beer para el complejo Bi(III)-DPST a 430 nm.

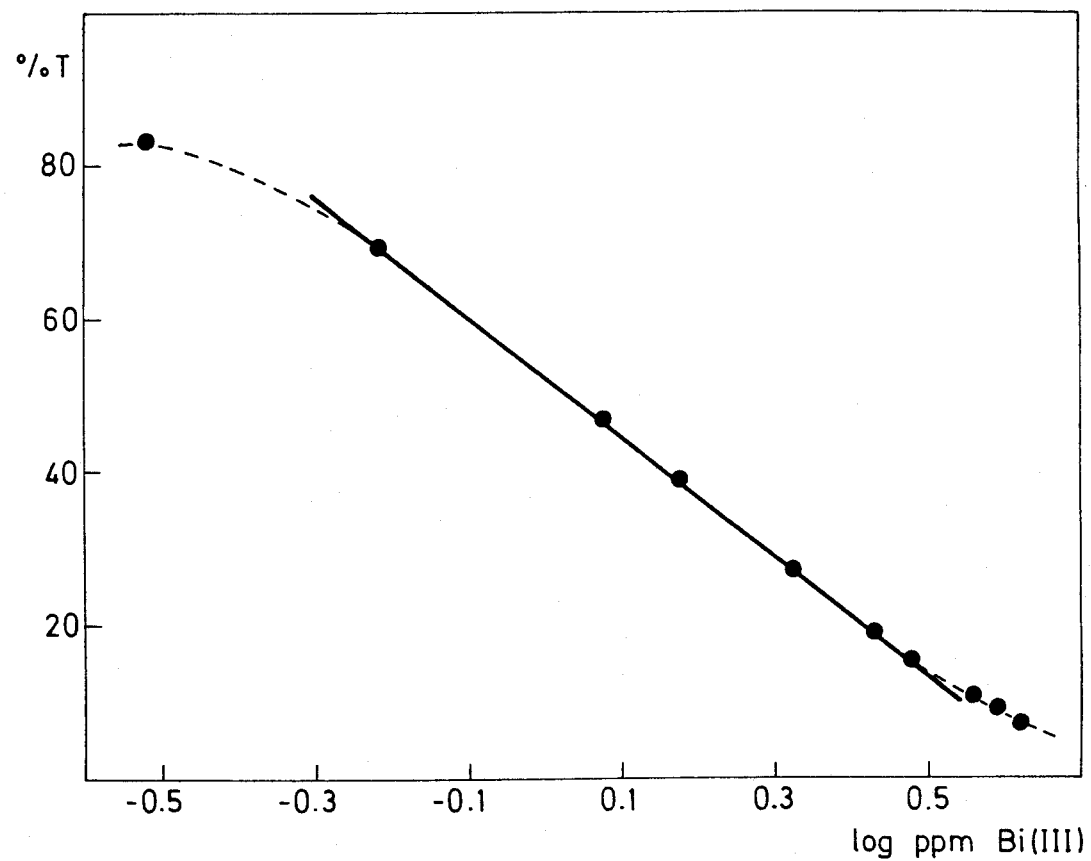


Figura 92.- Gráfico de Ringbom para el complejo Bi(III)-DPST a 430 nm.

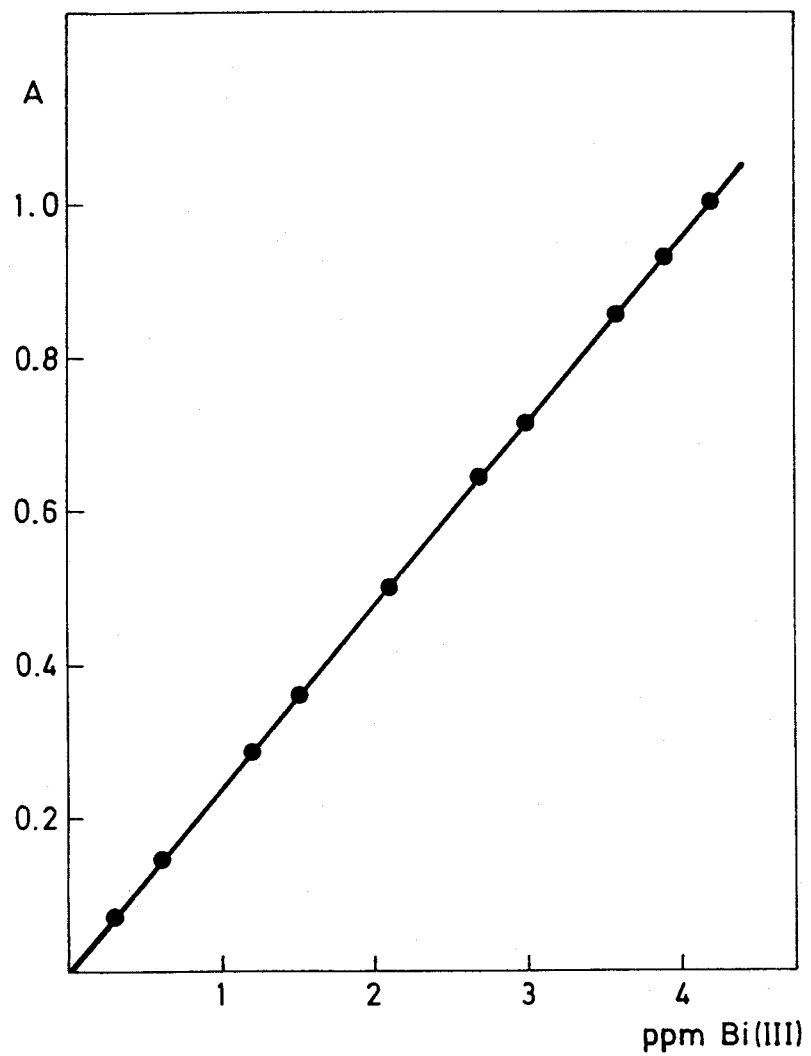


Figura 93.- Ley de Beer para el complejo Bi(III)-DPST a 440 nm.

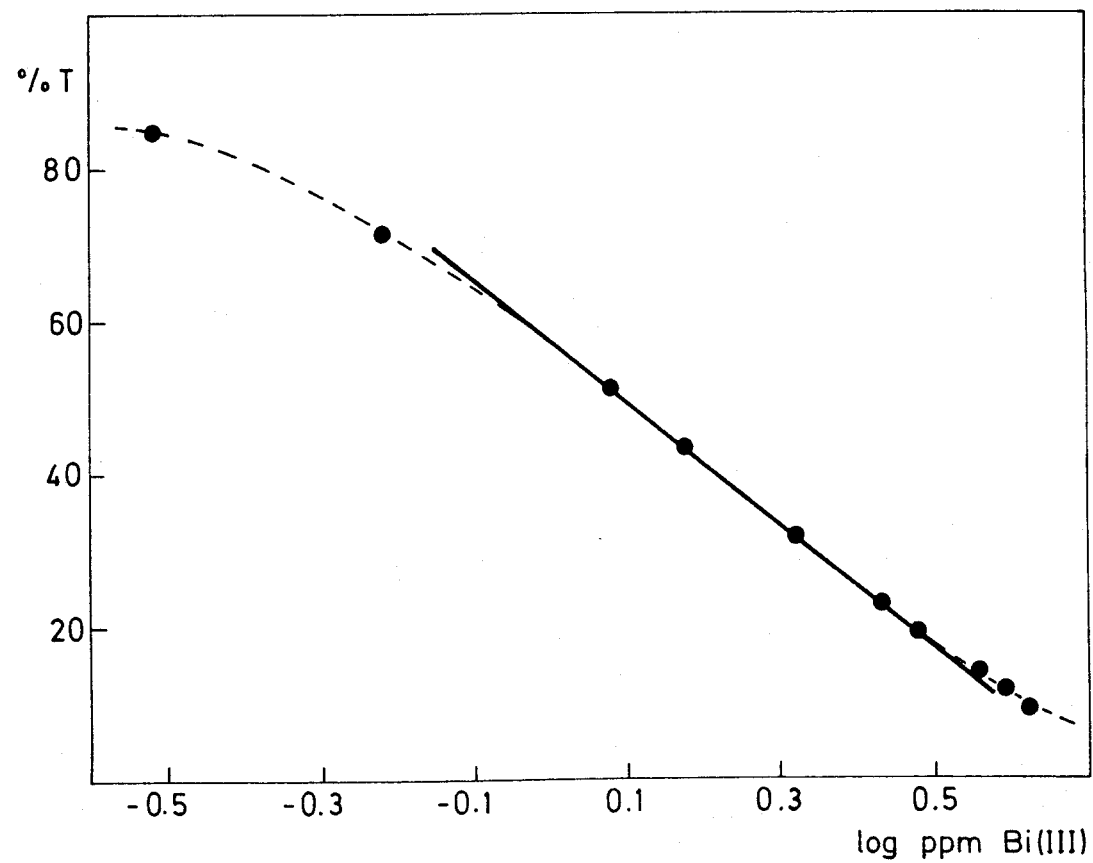


Figura 94.- Gráfico de Ringbom para el complejo Bi(III)-DPST a 440 nm.

Tabla 49 . Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día para 0,6 ppm de bismuto.			Absorbancias de la serie preparada en diferentes días para 0,6 ppm de bismuto.		
421 nm	430 nm	440 nm	421 nm	430 nm	440 nm
0,165	0,162	0,146	0,161	0,160	0,142
0,162	0,158	0,143	0,166	0,165	0,149
0,165	0,162	0,148	0,165	0,162	0,147
0,164	0,161	0,146	0,168	0,166	0,149
0,163	0,159	0,143	0,162	0,159	0,143
0,163	0,160	0,144	0,164	0,162	0,145
0,161	0,158	0,143	0,161	0,159	0,143
0,164	0,160	0,145	0,168	0,167	0,150
0,162	0,160	0,144	0,166	0,163	0,145
0,165	0,162	0,147	0,162	0,159	0,143
0,166	0,163	0,149	0,165	0,163	0,146
<hr/>			<hr/>		
$\bar{x}=0,164$	$\bar{x}=0,160$	$\bar{x}=0,145$	0,163	0,160	0,144
<hr/>			<hr/>		
n=11			$\bar{x}=0,164$	$\bar{x}=0,162$	$\bar{x}=0,146$
<hr/>			<hr/>		
$s=1,57 \times 10^{-3}$	$s=1,69 \times 10^{-3}$	$s=2,10 \times 10^{-3}$	n=13		
$s_m=4,73 \times 10^{-4}$	$s_m=5,09 \times 10^{-4}$	$s_m=6,33 \times 10^{-4}$	$s=2,43 \times 10^{-3}$	$s=2,70 \times 10^{-3}$	$s=2,63 \times 10^{-3}$
error= $\pm 0,64\%$	error= $\pm 0,71\%$	error= $\pm 0,97\%$	$s_m=6,74 \times 10^{-4}$	$s_m=7,49 \times 10^{-4}$	$s_m=7,29 \times 10^{-4}$
			error= $\pm 0,92\%$	error= $\pm 1,03\%$	error= $\pm 1,11\%$

Tabla 50. Estudio de las interferencias del sistema Bi(III)-DPST

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi(III)	Bi hallado/%error a 421 nm	Bi hallado/%error a 430 nm	Bi hallado/%error a 440 nm
1000 Li(I)	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Na(I)	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Rb(I)	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Cs(I)	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
50 Be(II)	48	1,09/3,8	1,08/2,8	1,07/1,9
500 Mg(II)	476	1,08/2,8	1,07/1,9	1,06/0,9
500 Ca(II)	476	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Sr(II)	952	1,00/-4,8	0,99/-5,7	0,99/-5,7
500 Ba(II)	476	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Tl(I)	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
20 Sn(II)	19	0,89/-15,2	0,87/-17,1	0,80/-23,8
10 Sn(II)	9,52	1,00/-4,8	0,96/-8,6	0,87/-17,1
40 Sb(III)	38	1,07/1,9	1,06/0,9	1,06/0,9
1000 NH ₄ (I)	952	1,02/-2,8	1,03/-1,9	1,03/-1,9
50 Y(III)	48	1,12/6,7	1,11/5,7	1,10/4,8
30 Y(III)	28	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
100 Al(III)	95	1,08/2,8	1,09/3,8	1,09/3,8

Tabla 50 . Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi(III)	Bi hallado/%error a 421 nm	Bi hallado/%error a 430 nm	Bi hallado/%error a 440 nm
0,05 Ga(III)	0,05	1,20/14,3	1,20/14,3	1,20/14,3
0,10 In(III)	0,10	1,15/9,5	1,16/10,5	1,17/11,4
1,0 Pb(II)	0,95	1,09/3,8	1,09/3,8	1,09/3,8
100 Ce(IV) (a)	95	1,12/6,7	1,05/0,0	0,98/-6,7
100 Th(IV)	95	1,03/-1,9	1,02/-2,8	1,02/-2,8
1,0 Ti(IV)	0,95	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
100 Zr(IV)	95	1,02/-2,8	1,02/-2,8	1,03/-1,9
0,20 V(V)	0,19	1,08/2,8	1,07/1,9	1,07/1,9
50 Cr(III)	48	1,09/3,8	1,09/3,8	1,09/3,8
10 Mo(VI) (b)	9,52	1,10/4,8	1,10/4,8	1,10/4,8
25 W(VI)	24	1,01/-3,8	1,01/-3,8	1,01/-3,8
3,0 Os(VIII)	2,86	1,08/2,8	1,07/1,9	1,06/0,9
25 Mn(II)	24	1,17/11,4	1,12/6,7	1,10/4,8
10 Mn(II)	9,52	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0

(a) Filtrado.

(b) Medido frente a blanco con ión interferente.

Tabla 50 . Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi(III)	Bi hallado/%error a 421 nm	Bi hallado/%error a 430 nm	Bi hallado/%error a 440 nm
0,10 Fe(III) (b)	0,10	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
0,10 Fe(II) (b)	0,10	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1,0 Co(II) (b)	0,95	1,04/-0,9	1,04/-0,9	1,04/-0,9
0,02 Ni(II)	0,02	1,10/4,8	1,10/4,8	1,10/4,8
0,10 Pd(II)	0,10	1,07/1,9	1,06/0,9	1,06/0,9
0,10 Cu(II)	0,10	1,08/2,9	1,09/3,8	1,10/4,8
1,0 Ag(I)	0,95	1,06/0,9	1,05/0,0	1,05/0,0
0,10 Au(III)	0,10	1,01/-3,8	1,01/-3,8	1,01/-3,8
0,10 Cd(II)	0,10	1,21/15,2	1,19/13,3	1,16/10,5
0,30 Hg(II)	0,28	1,16/10,5	1,13/7,6	1,09/3,8
0,15 Hg(II)	0,14	1,07/1,9	1,05/0,0	1,05/0,0
0,05 Zn(II)	0,05	1,14/8,6	1,14/8,6	1,13/7,6
0,04 Zn(II)	0,04	1,10/4,8	1,10/4,8	1,09/3,8

(b) Medido frente a blanco con ión interferente.

Tabla 50 . Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi(III)	Bi hallado/%error a 421 nm	Bi hallado/%error a 430 nm	Bi hallado/%error a 440 nm
1000 $B_4O_7^{2-}$	952	0,97/-7,6	0,97/-7,6	0,97/-7,6
1000 NO_3^-	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
50 NO_2^-	48	1,08/2,8	1,06/0,9	1,05/0,0
10 IO_3^-	9,52	1,07/1,9	1,07/1,9	1,07/1,9
10 IO_4^-	9,52	1,06/0,9	1,06/0,9	1,06/0,9
1000 CO_3^{2-}	952	1,02/-2,9	1,04/-0,9	1,04/-0,9
1000 Tartrato	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
500 Citrato	476	0,95/-9,5	0,96/-8,6	0,96/-8,6
1000 Ascorbato	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Tiosemicarbacida	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Tricloroacetato	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
500 Bicina	476	0,98/-6,7	0,98/-6,7	0,98/-6,7
100 PO_4^{3-}	95	0,91/13,3	0,91/13,3	0,91/13,3
1000 $P_2O_7^{4-}$	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
100 AsO_4^{3-}	95	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0

Tabla 50 . Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi(III)	Bi hallado/%error a 421 nm	Bi hallado/%error a 430 nm	Bi hallado/%error a 440 nm
100 AsO_3^{3-}	95	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 SO_4^{2-}	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 SO_3^{2-}	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
5 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	4,76	0,96/-8,6	0,97/-7,6	0,98/-6,7
1000 SCN^-	952	1,09/3,8	1,09/3,8	1,09/3,8
1000 F^-	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 Cl^-	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 ClO_3^-	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 ClO_4^-	952	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
100 Br^-	95	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0
1000 BrO_3^-	952	1,14/8,6	1,14/8,6	1,13/7,6
100 I^-	95	1,05/0,0	1,05/0,0	1,05/0,0

una ligera interferencia. Admite entre otros 40 ppm de Sb(III), 10 ppm de Mn(II), 10 ppm de Mo(VI) y 50 ppm de Cr(III).

Se ha intentado eliminar algunas de las interferencias utilizando citrato y tartrato como agentes enmascarantes, sólo se ha conseguido doblar la cantidad admisible de Zn(II), Cu(II), y algo más de Fe(II) y Fe(III).

En la Tabla 51 se encuentra recogido un estudio comparativo con otros reactivos utilizados en la determinación espectrofotométrica de Bi(III).

El método propuesto Bi(III)-DPST es sensible y sencillo de realizar, y aunque presenta numerosas interferencias puede aplicarse con resultados óptimos a la determinación de este ión en preparaciones farmacéuticas.

Tabla 51 . Estudio comparativo de varios reactivos propuestos para la determinación espectrofotométrica de bismuto.

Reactivo	λ max	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ioduro	337 465	3,3 0,9	0,5-1M H_2SO_4	Interfieren oxidantes, Tl(I), Cd(II), Hg(II), Fe(III). Precipitan CuI, AgI y PbI_2 este último reteniendo bismuto. ² Interfieren Pb(II), Cu(II), As y F^- . Pt(IV), Pd(II), Sn(IV) y Sb(III) dan coloraciones.	199
Bromuro	256	3,7	1,75M HBr	Se pueden valorar hasta 12 ppb de bismuto.	201
Rodamina B + I^-	---	---	5,0	Interfieren Sb(III), Tl(III), Ga(III), Au(III), Hg(II) y Fe(III).	200
Tiourea	322 422	3,5 0,9	Acido fuerte dil.	Precipitan Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Sn(IV). Sb(III) da coloración. Fe(III) debe reducirse. Interfieren F^- , Cl^- , Br^- , Se(IV), Te(IV), Pd(II), Os y Ru.	199
Dietilditio- carbamato	370 400	0,9 0,7	Amoniacaal	En presencia de AEDT y cianuro, extracción en Cl_4C . Interfieren Hg(II) y Pb(II). ⁴	199

Tabla 51 . Continuación.

Reactivo	λ max	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ditizona	505	6,3	9 - 10	Interfieren Pb(II), Tl(I), Sn(II).	198
Anaranjado de xilenol, sal tetrasódica	545	1,1	1M H_2SO_4	Interfiere Cl^- .	198
Bismutiol I, sal dipotásica	440	1,2	0,1M HNO_3	En presencia de goma arábica. Interferencias no dadas.	198
1-(2-piridilmetileno)-5-(salicilmetileno)-tiocarbohidrazona	415	5,8	4,7	40 % de dimetilformamida.	17
1-(di-(2-piridil)metileno)-5-(salicilmetileno)-tiocarbohidrazona	421	5,7	4,0 - 6,0	40 % de dimetilformamida.	---

APLICACION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO PROPUESTO
Bi-DPST A LA DETERMINACION DE BISMUTO EN PREPARACIONES
FARMACEUTICAS

Determinación de bismuto en preparaciones farmacéuticas

La absorción digestiva de los derivados bismúticos y el destino de este metal en el organismo, han sido objeto de numerosos trabajos desde hace mucho tiempo (75 - 202). Pero la brusca aparición de encefalopatías acaecidas como consecuencia de tratamientos terapéuticos, ha puesto esta cuestión a la orden del día, hasta el punto de que ha suscitado la formación de una Asociación sin fines lucrativos (*) que tiene como misión principal la búsqueda de la causa de estos accidentes tóxicos. Ella ha favorecido los estudios en animales. Los ensayos conciernen principalmente a la farmacocinética del bismuto, su distribución y excrección, su absorción digestiva, sus localizaciones celulares y por último la búsqueda de modelos experimentales.

Las sales de bismuto utilizadas en gastroenterología, y principalmente el subnitrito y el carbonato, son débilmente absorbidas por el tubo digestivo, pero esta absorción es suficiente para permitir que penetren en los tejidos y principalmente en el sistema nervioso central. Esta propiedad común es más o menos acentuada según las sales. Ciertos coadyuvantes como polioles, alcoholes ácidos, cisteína, alcohol etílico, favorecen la absorción digestiva del bismuto. El metal circula en el organismo asociado a las globulinas, lípidos y lipoproteínas. Penetra en el interior de las células y orgánulos subcelulares del sistema nervioso central donde provoca muy probablemente trastornos metabólicos. La intoxicación neurotrópica aparece así debido a una disfunción cerebral más que a una lesión histológica irreversible del encéfalo (203). Hasta ahora se ha reproducido en los animales, pero sólo de una manera aleatoria.

Las sales de bismuto más utilizadas en preparaciones farmacéuticas son las siguientes:

CARBONATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA, ANTIDIARREICO
SILICATO DE BISMUTO Y MAGNESIO	como	ANTIACIDO
METILESCULETIN DISULFONATO DE BISMUTO	como	PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA, ANTIDIARREICO, ANTIHEMORROIDAL

(*) Association d'Etudes et de Recherches sur le Bismuth et ses dérivés, 25, rue de Montevideo, 75016 Paris.

SUBGALATO DE BISMUTO	como	ANTIDIARREICO, ANTI-HEMORROIDAL
ALUMINATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA
CITRATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA
HEPTADIENCARBONATO DE BISMUTO	como	ANTIDIARREICO, ANTI-HEMORROIDAL
IODORESORCINSULFONATO DE BISMUTO	como	ANTISEPTICO
OXIIODURO DE BISMUTO	como	ANTISEPTICO
SILICATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA
SUBCARBONATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA
SUBNITRATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA, ASTRINGENTE
SUCCINATO DE BISMUTO	como	ANTIACIDO, PROTECTOR DE LA MUCOSA GASTRICA

Por todo lo comentado, el control de calidad en los preparados farmacéuticos que contienen derivados bismúticos es de gran interés. El control de la correcta dosificación de éstos en los citados preparados va adquiriendo cada vez más importancia.

Numerosos procedimientos han sido empleados para la determinación de bismuto: métodos gravimétricos clásicos; la U.S.P. y la B.P. recomiendan métodos volumétricos usando AEDT como reactivo y naranja de xilenol (81) o violeta de pirocatecol (80) como indicador; y técnicas espectrofotométricas utilizando una gran variedad de reactivos auxiliares.

Los métodos espectrofotométricos encontrados en la bibliografía aplicados a la determinación de bismuto en preparaciones farmacéuticas son escasos. Así, se ha utilizado el KI (204) para la determinación de subnitrito, subgalato, tribromofenato, canfocarboxilato y nitrato de bismuto.

Derivados de la ditiobiurea, concretamente la 1,6-difenil-2,5-ditiobiurea (205), el reactivo Phthalexons (206), el 1-(5-pirazolilazo)-2-naftol (207), han sido aplicados a la determinación de distintos compuestos de bismuto presentes en diferentes preparados farmacéuticos.

La determinación de Bi(III) con tetra-n-butylammonium tetrayodo-

bismutato mediante un procedimiento de extracción y medida de la absorbancia a 490 nm, ha sido aplicado a la determinación de este ión en cremas cosméticas, previa eliminación de los componentes orgánicos presentes en la forma farmacéutica (88).

La 4,5-diamino-2,6-dimercapto pirimidina da con Bi(III) una coloración roja, en medio ácido y en presencia de gelatina (208). Se ha aplicado a la determinación de bismuto en supositorios (presente como subnitrate de bismuto) y en polvos de uso tópico (canfocarbonato de bismuto).

Se han utilizado los ácidos policarboxílicos, como el ácido N-(2-acetamido)iminodiacético (ADA) (209) y el ácido mícico (210), para la determinación de Bi(III) en suspensiones coloidales y comprimidos que contenían subnitrate de bismuto y poliuronato de bismuto, respectivamente, además de metoclopramida, magnesio y excipientes.

El sistema Ni(II)-AEDT-6-metilpicolinaldehído azina-tiosemicarbáida (211) permite una determinación indirecta (cinética-fotométrica) de bismuto en supositorios.

Ha sido propuesto, recientemente, un método espectrofotométrico para la determinación de microcantidades de bismuto basado en la formación de un compuesto de asociación iónica entre el catión 2,4,6-trifenilpirilio y Bi(III) en medio yodurado. El par iónico es flotado en tolueno y disuelto en acetona acidulada con HCl 0,01N. Se mide la absorbancia, posteriormente, a 360 nm. El método ha sido aplicado en supositorios y comprimidos, previo tratamiento del componente orgánico de las muestras (212).

Finalmente, el Bi(III) origina una coloración violeta con Violeta Cristal en presencia de un gran exceso de 2,6-dihidroxibenzoico. El complejo se estabiliza por adición de alcohol polivinílico y constituye la base para un método espectrofotométrico de determinación de bismuto, que se ha aplicado a la determinación de este ión en supositorios (213).

En la presente Memoria se propone un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de bismuto en preparaciones farmacéuticas. El método Bi(III)-DPST ha sido aplicado a dos preparaciones farmacéuticas, en las cuales el bismuto está presente como subnitrate. La composición de dichas preparaciones es la siguiente:

Tabla 52 . Determinación de bismuto en preparaciones farmacéuticas.

Preparación	Fabricante	Concentración de la disolución		Volumen tomado, ml	Bi encontrado, ppm \pm s*	Bi encontrado,** ppm \pm s*
		% V/V	% m/V			
Digestónico	Dr. Vicente	2,4		0,1	1,57 \pm 0,01	1,56 \pm 0,02
Mabogastrol	Mabo		0,3433	0,2	1,87 \pm 0,01	1,88 \pm 0,01

* Media de tres determinaciones.

** Determinado por el método del naranja de xilenol (198).

"Digestónico": Citrato sódico, 250 mg; subnitrito de bismuto, 300 mg; fluoruro de amonio, 25 mg; extracto hidroglicérico de Enula de Campana, c.s.p. 10 ml.

"Mabogastrol": Nitrato básico de bismuto, 10%; carbonato básico de magnesio, 5%; anetol, X gotas; vehículo efervescente carminativo, 85%.

El tratamiento de las muestras fué en el caso del "Digestónico" por simple dilución, y en el caso del "Mabogastrol" se eliminó el ácido carbónico de la muestra por agitación y se trató con ácido nítrico diluido.

Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 52, y se han comparado con los obtenidos utilizando naranja de xilenol como reactivo (198). Puede observarse una buena concordancia de los resultados.

RESUMEN Y
CONCLUSIONES FINALES

- 1.- En la presente Memoria, se han estudiado las características físico-químicas y las posibilidades analíticas de dos derivados asimétricos de la carbohidracida y tiocarbohidracida: la 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-carbohidrazona (DPSC), y la 1-(di-(2-piridil)metiliden)-5-(salicilmetiliden)-tiocarbohidrazona (DPST).
- 2.- La síntesis de los reactivos se ha efectuado en dos pasos. En primer lugar se obtuvieron los correspondientes monoderivados siguiendo la técnica descrita por Brown, con algunas modificaciones. En segundo lugar, éstos se condensaron con di-2-piridil cetona, según el método usual de obtención de bases de Schiff.
- 3.- La caracterización de ambos reactivos se ha llevado a cabo por análisis elemental y espectros infrarrojo, ultravioleta y RMN.
- 4.- Se han registrado los espectros ultravioleta de los reactivos en varios disolventes de distintas polaridades, observándose que la longitud de onda del máximo de absorción, en general, aumenta ligeramente al disminuir la polaridad del disolvente. Asimismo, se han estudiado los espectros a distintos pH, evaluando sus desplazamientos y estableciendo, en función de ellos, los posibles equilibrios ácido-base de los compuestos.
- 5.- Se ha estudiado la hidrólisis de los reactivos en disoluciones diluidas y a distintos pH. Ambos reactivos son bastante estables a pH neutro, menos a pH ácido y la inestabilidad va aumentando en medio alcalino. También se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes y reductores a dos valores de pH, comprobándose que afectan apreciablemente a los espectros de absorción de los reactivos.
- 6.- Se han determinado las constantes de disociación de ambos reactivos aplicando los dos métodos de Maroni y Calmon y el método de Agren-Sommer, obteniéndose unos valores de $3,05 \pm 0,03$, $8,25 \pm 0,03$ y $12,04 \pm 0,02$ para los pK_a correspondientes al reactivo DPST y de $3,27 \pm 0,03$, $9,63 \pm 0,05$ y $11,70 \pm 0,05$ para los del reactivo DPSC. A su vez, se han determinado los valores de las absorbancias límite desconocidas.

- 7.- La reaccionabilidad de los reactivos se ha estudiado a tres valores de pH. Ambos compuestos se comportan como ligandos cromogénicos generales, no mostrando selectividad en sus reacciones excepto en el caso del Fe(II)-DPST, que presenta un segundo máximo a 651 nm, zona del espectro donde no absorben los demás complejos. De ambos compuestos el DPST muestra mayor interés como reactivo analítico, ya que forma complejos con máximos de absorción a longitudes de onda superiores y con elevados coeficientes de absorción molar, siendo destacables los de Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), Bi(III), Ga(III) e In(III).
- 8.- Siendo muy numerosas las posibilidades analíticas que ofrecen estos compuestos, sobre todo el derivado de la tiocarbohidracida, y siendo sus posibles aplicaciones bromatológicas, farmacológicas y toxicológicas de importancia, se han elegido de entre ellas como objeto de la presente Memoria las reacciones Zn-DPST, Hg-DPST y Bi-DPST que aunque no son las de mayor sensibilidad, tienen más interés desde el punto de vista de sus aplicaciones al análisis farmacéutico.
- 9.- Se ha realizado el estudio de la determinación espectrofotométrica de Zn(II) con DPST que se lleva a cabo a un pH de 5,8 y en un medio que contiene un 30% de DMF, teniendo las siguientes características: el máximo de absorción se encuentra a 417 nm, la ley de Beer se cumple entre 0 y 1,0 ppm de Zn(II). La absorción molar es de $6,1 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La estequiometría del complejo se ha calculado por los métodos de Job y de la razón molar, resultando ser 1:2 (catión:reactivo). Asimismo se han estudiado las interferencias del método y ampliado el nivel de tolerancia para algunos cationes usando agentes enmascarantes.
- 10.- El método se ha aplicado a la determinación de zinc en diez aguas de suministro doméstico, quince bebidas analcohólicas, cinco muestras de vinagre, cinco de sal y cinco de preparaciones farmacéuticas comparándose los resultados obtenidos con los hallados por AAS con buena concordancia en todos los casos.
- 11.- La determinación espectrofotométrica de Hg(II) con DPST se realiza

a un pH de 5,8, en un medio que contiene un 40% de DMF y es 8×10^{-3} M en AEDT. Las características espectrofotométricas son las siguientes: la longitud de onda seleccionada ha sido 410 nm, la ley de Beer se cumple entre 0 y 4,2 ppm de Hg(II). La absorptividad molar es de $5,2 \times 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹. La estequiometría del complejo calculada por los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar fué de 1:2 (catión:reactivo). Se han estudiado las interferencias del método y ampliado el nivel de tolerancia para algunos cationes usando agentes enmascarantes.

- 12.- El método se ha aplicado a la determinación de Hg en tres preparaciones farmacéuticas comparándose los resultados con los obtenidos por absorción atómica con buena concordancia entre ellos. También se ha realizado un estudio de la influencia de la matriz en la determinación de Hg en sal y agua de mar.
- 13.- La determinación espectrofotométrica de Bi(III) con DPST se realiza a un pH de 4,3 en un medio que contiene un 40% de DMF, teniendo las siguientes características: el máximo de absorción se encuentra a 421 nm, la ley de Beer se cumple entre 0 y 4,2 ppm de Bi(III). La absorptividad molar es de $5,7 \times 10^4$ l. mol⁻¹.cm⁻¹. La estequiometría del complejo calculada por los dos métodos anteriormente citados es 1:3 (catión:reactivo). Se ha realizado también el estudio de las interferencias.
- 14.- El método se ha aplicado a la determinación de bismuto en dos preparaciones farmacéuticas, comparando los resultados con los obtenidos aplicando el método del naranja de xilenol. Se obtiene una buena concordancia de resultados en ambos casos.

Como conclusiones de lo anteriormente expuesto cabría decir:

- 1.- Los dos compuestos estudiados pueden proponerse como reactivos analíticos espectrofotométricos para la determinación de iones metálicos, sobre todo el derivado de la tiocarbohidracida.
- 2.- La determinación de zinc con DPST presenta las ventajas, frente a otros reactivos utilizados para este fin, de: ser sensible;

formar un complejo estable; reaccionabilidad más restringida, ya que permite el uso de potentes agentes enmascarantes como citrato, tartrato, tiosemicarbácida, tiosulfato; y la realización de la reacción en medio homogéneo. Su aplicación a preparaciones farmacéuticas y a muestras de interés bromatológico ha dado resultados muy satisfactorios.

- 3.- El método propuesto Hg(II)-DPST tiene una buena selectividad debido al uso de AEDT que es soportado en gran cantidad por el complejo, y ello permite una determinación directa y rápida de mercurio. Su aplicación a preparaciones farmacéuticas ha dado buenos resultados.
- 4.- Por último, la determinación de bismuto con DPST es sensible aunque no tan selectiva como las anteriores. Ha sido aplicada con buen resultado a la determinación de este elemento en preparaciones farmacéuticas en muchas de las cuales el bismuto suele ir como componente inorgánico mayoritario.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

- 1.- E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Trace Metals", 3ª Ed., Interscience, New York, 1959.
- 2.- International Union of Pure and Applied Chemistry, "Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis", Butterworth & Co. Publishers Ltd., London, 1963.
- 3.- Foster Dee Snell, "Photometric and Fluorimetric Methods of Analysis", Wiley-Interscience, New York, 1978.
- 4.- R.B. Singh, P. Jain y R.P. Singh, *Talanta*, 29, 77, 1982.
- 5.- R.B. Singh, B.S. Garg y R.P. Singh, *Talanta*, 25, 619, 1978.
- 6.- J.M. Cano Pavón, D. Pérez Bendito y M. Valcárcel, *Quim. Anal.*, Vol I, 118, 1982.
- 7.- J.M. Cano Pavón, *Microchem. J.*, 26, 155, 1981.
- 8.- F.J. Barragán de la Rosa, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1982.
- 9.- J.L. Gómez Ariza y M.T. Montaña González, *Microchem. J.*, 27, 290, 1982.
- 10.- M.T. Montaña González, J.L. Gómez Ariza y A. García de Torres, *Anal. Quim.*, 80, B, 129, 1984.
- 11.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, *Talanta*, 30, 555, 1983.
- 12.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, *Mikrochim. Acta*, II, 455, 1983.
- 13.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, *Mikrochim. Acta*, III, 159, 1983.
- 14.- J.R. Bonilla Abascal, A. García de Torres y J.M. Cano Pavón, *Microchem. J.*, 28, 132, 1983.
- 15.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, *Mikrochim. Acta*, IV, 171, 1984.
- 16.- J.L. Gómez Ariza, F.J. Barragán de la Rosa y M.T. Montaña González, *Mikrochim. Acta*, II, 407, 1984.

- 17.- J.D. Rosales Martínez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1984.
- 18.- J.D. Rosales Martínez, G. González y J.L. Gómez Ariza, *Talanta*, 32, 467, 1985.
- 19.- J.D. Rosales y J.L. Gómez Ariza, *Anal. Chim. Acta*, 169, 367, 1985.
- 20.- D. Rosales y J.L. Gómez Ariza, *Anal. Chem.*, 57, 1411, 1985.
- 21.- D. Rosales, J.L. Gómez Ariza y A.G. Asuero, *Analyst*, 111, 449, 1986.
- 22.- T. Curtius y K. Heideureide, *J. Prakt. Chem.*, 52(2), 454, 1895.
- 23.- D.M. Wiles y T. Suprunchuck, *Can. J. Chem.*, 46, 701, 1968.
- 24.- W. Borsche, W. Muller y C.A. Bodenstein, *Ann.*, 475, 120, 1929.
- 25.- A.C. Brown, E.C. Pickering y F.J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 107, 1927.
- 26.- A.M. Munro y F.J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1257, 1928.
- 27.- J. Szmuszkowicz y M.E. Greig, *J. Med. Pharm. Chem.*, 4, 259, 1961.
- 28.- P.C. Guha y S.C. De, *J. Chem. Soc.*, 125, 1215, 1924.
- 29.- P.W. West y T. Warkentiar, *J. Org. Chem.*, 33, 2089, 1968.
- 30.- P.C. Guha y S.C. De, *J. Indian Chem. Soc.*, 2, 225, 1926.
- 31.- H.W. Stephen y F.J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 2531, 1926.
- 32.- N.P. Bun-Hoi, T.B. Loc y N.D. Xuong, *Bull. Soc. Chim. France*, 694, 1955.
- 33.- W. Ricel y H. Oertel, *Ann.*, 590, 136, 1954.
- 34.- C. Runti, *Ann. Chim. (Rome)*, 46, 731, 1956.
- 35.- F. Kurzer y M. Wilkinson, *Chem. Rev.*, 70, 111, 1970.
- 36.- R.G. Haber, U.S. Patent, 3, 231, 570, 1966; C.A., 64, 9685, 1927.
- 37.- P. Koschucharov y A. Harisanova, *Pharmazia*, 15, 492, 1960.
- 38.- R.G. Haber, Belgian Patent, c18, 951; C.A., 58, 11334, 1963.
- 39.- ABIC Chemical Laboratories Ltd., British Patent, 959, 130, 1964; C.A., 61, 9464, 1964.
- 40.- R. Stollé y E. Gaertner, *J. Prakt. Chem.*, 132, 209, 1931.

- 41.- J. Sanström, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1037, 1960.
- 42.- J. Sanström, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1039, 1960.
- 43.- R.E. Hagenbach y H. Gysin, *Experimentia*, 8, 184, 1952.
- 44.- F. Bigoli, E. Leporati y M.A. Pellinghelli, *Cryst. Struct. Commun.*, 5, 593, 1976.
- 45.- F. Bigoli, A. Bracchianti, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripiccio y M. Tiripiccio Camellini, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 392, 1971.
- 46.- K. Dwarakanath, D.N. Sathganorayaha y K. Volka, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87, 677, 1978.
- 47.- Z.A. Savel'eva, S.V. Larionov, A.V. Nicolaev, L.I. Nasonova y G.N. Dolenko, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 4, 73, 1977; *C.A.*, 87, 192993, 1977.
- 48.- Z.A. Savel'eva, S.V. Larionov, A.V. Nicolaev, T.I. Kolomiets y A.A. Shklgaev, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 5, 69, 1973; *C.A.*, 79, 152376, 1973.
- 49.- D. Singh y K.P. Thakur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1735, 1974.
- 50.- F. Bigoli, M.A. Pellinghelli, A. Tiripiccio y M. Tiripiccio Camellini, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31, 55, 1975.
- 51.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2303, 1970.
- 52.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 188, 1971.
- 53.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 393, 1971.
- 54.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 536, 1971.
- 55.- A.K. Srivastara, V.B. Rana y M. Muhan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2118, 1974.
- 56.- R. Singh, J.P. Srivastara y L.K. Mishra, *Indian J. Chem., Sect. A*, 15, 805, 1977.
- 57.- N.V. Gerbelen y K.M. Indrichan, *Koord. Khim.*, 13, 1527, 1977; *C.A.*, 88, 15268, 1978.
- 58.- C.G. Macarovici y S. Barbu, *Rev. Ronm. Chim.*, 23, 1035, 1978.
- 59.- M.J.M. Campbell y R. Grzeskowiak, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 545, 1976.

- 60.- C. Duval y N.D. Xuong, *Mikrochim. Acta*, 747, 1956.
- 61.- C. Duval y T.B. Loc, *Mikrochim. Acta*, 458, 1956.
- 62.- C. Duval y T.B. Loc, *Camp. Rend.*, 240, 1097, 1955.
- 63.- E. Campi, G. Ostacoli, A. Vanni y F. Casorati, *Ric. Sci. Rend. Ser., Sect. A*, 6, 341, 1964; *C.A.*, 62, 15490, 1965.
- 64.- B. Stiger, *Mikrochem.*, 16, 193, 1934.
- 65.- D. Williams y F.M. Nakhla, *Bull. Inst. Mining Met.*, 533, 257, 1951; *C.A.*, 45, 6956, 1951.
- 66.- S.R. Joshi, A.K. Srivastara y S.N. Tandom, *J. Radional. Chem.*, 13, 343, 1973.
- 67.- A. García de Torres, O. Muñoz, J.M. Cano Pavón y M.T. Montaña, *Quim. Anal.*, 4, 354, 1985.
- 68.- E. Ureña, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón y J.L. Gómez Ariza, *Anal. Chem.*, 57, 2309, 1985.
- 69.- J.R. Bonilla Abascal, *Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla*, 1981.
- 70.- J.L. Gómez Ariza, M.T. Montaña González y F. Pino, 5º *Encuentro Anual da Sociedad Portuguesa de Química, comunicación c30.4, Oporto*, 1982.
- 71.- D. Rosales, J.L. Gómez Ariza y J.A. Muñoz Leyva, *Mikrochim. Acta*, I, 77, 1985.
- 72.- L. Domange, *Chim. Anal.*, 35, 133, 1913.
- 73.- M.A. Eldawy, A.S. Tawfik y S.R. Elshaboum, *J. Pharm. Sci.*, 65, 664, 1976.
- 74.- T. Medwick, *Metal-containing organic compounds, Cap. XII*, in "*Pharmaceutical Analysis*", Editores T. Higuchi y E. Brochmann-Hassen, Interscience, 1961.
- 75.- P. Bouvet, *Ann. Pharm. Fr.*, 38, 447, 1980.
- 76.- M. Litter, "*Farmacología. Experimental y clínica*", 6ª Ed., librería "El Ateneo" Editorial, Argentina, p. 991, 1983.
- 77.- R. Caujolle, F. Caujolle y H. Couse, *Labo-Pharma-Problemes et Techniques*, 291, 1979.

- 78.- F. Pellerin y J.P. Gouille, *Ann. Pharm. Fr.*, 35, 189, 1977.
- 79.- "Pharmacopée Française", IX^e édition, L'Adrapharm, Paris, 1976.
- 80.- "British Pharmacopoeia 1980", H.M. Stationery Office, London, 1980.
- 81.- "The United States Pharmacopoeia, XIX", MacK Printing Company, Easton Pa, 1975.
- 82.- F. Rousselet y F. Thuillier, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 1, 353, 1979.
- 83.- T. Minamikawa, K. Sakai, N. Hashitani, E. Fukushima y N. Yamagishi, *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 1632, 1973.
- 84.- H. Maruyama, E. Fujihira, y M. Nakazawa, *Tokyo J. Med. Sci.*, 16, 558, 1969.
- 85.- Y. Hattori, T. Arai, T. Mori y E. Fujihira, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 1063, 1971.
- 86.- J.L. Vandenbalck, J. Patriarche y J.D. Christian, *J. Pharm. Belg.*, 34, 349, 1979.
- 87.- H.R. Linder, H.D. Selther y B. Schreiber, *Anal. Chem.*, 50, 896, 1978.
- 88.- K. Habese y M. Taga, *Talanta*, 29, 1135, 1982.
- 89.- F. Rousselet, V. Courtois y M.L. Girard, *Analisis*, 3, 132, 1975.
- 90.- Sandtler Research Laboratories Inc., "Sandtler's Standard Spectra Catalogue".
- 91.- S. Barba y C.G. Macarovici, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1243, 1978.
- 92.- C.H. Kline y J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, 12, 300, 1944.
- 93.- L. Corssin, B.J. Fax y R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21, 1170, 1953.
- 94.- J.K. Wimshurst y H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 35, 1185, 1957.
- 95.- L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley and Sons Inc., New York, 1954.
- 96.- J.H. Keiser, *J. Chem. Educ.*, 51, 599, 1974.
- 97.- J. Bellanato, J. Calderón, M. Milian y M. Rico, *Sarompas*, 12, 35, 1979.

- 98.- G.J. Karabatsos, F.M. Vane, R.A. Taller y N. Hsi, J. Am. Chem. Soc., 86, 3351, 1964.
- 99.- G.J. Karabatsos y R.A. Taller, J. Am. Chem. Soc., 85, 3624, 1963.
- 100.- M. Valcárcel y F. Pino, Talanta, 20, 224, 1973.
- 101.- W.J. Stratton y P.J. Ogren, Inorg. Chem., 9, 2588, 1970.
- 102.- B. Angla, Ann. Chim. Anal. Chim. Appl., 22, 10, 1940.
- 103.- F. Vlácil, Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 539, 1975.
- 104.- P. Maroni y J.P. Calmon, Bull. Soc. Chim. France, 519, 1964.
- 105.- L. Sommer, Folia Fac. Sci. Natu. Univ. Purkynianae, Brno, 5, 1, 1964.
- 106.- M.J. Navas Sánchez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1985.
- 107.- J. Fries y H. Getrost, "Organic Reagent for Trace Analysis", Ed. Merck, Darmstadt, 1977.
- 108.- Z. Marezenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ed., Westergate, England, 1976.
- 109.- G. Ackermann y J. Köthe, Talanta, 26, 693, 1979.
- 110.- P. Job, Ann. Chim., 9, 113, 1928.
- 111.- H.J. Yoe y A.C. Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111, 1944.
- 112.- A. Ringbom, Z. Anal. Chem., 115, 332, 1939.
- 113.- E.M. Widdowson, R.A. McCance y C.M. Spray, Clin. Sci., 10, 113, 1951.
- 114.- A.S. Prasad, D. Oberleas, P. Wolf y J.P. Horwitz, J. Clin. Invest., 46, 549, 1967.
- 115.- A.S. Prasad, D. Oberleas, P. Wolf y J.P. Horwitz, J. Lab. Clin. Med., 73, 486, 1969.
- 116.- A.F. Parisi y B.L. Vallee, Amer. J. Clin. Nutr., 22, 1222, 1969.
- 117.- H.H. Sandstead, G.J. Fosmire, J.M. Mckenzie y E.Z. Halas, Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol., 34, 86, 1975.
- 118.- E.J. Underwood, "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", 4ª Ed., Academic Press, London, p. 196-242, 1977.

- 119.- J.F. Reith, J. Enjetsmas y W.C. Van Ditmarsch, Z. Lebensm.-Unters Forsch, 156, 271, 1974; C.A., 82, 56247w, 1975.
- 120.- K. Lindner-Szotyori y L. Eutropia, Elelmiszervizsgalati Kozl, 20, 329, 1974; C.A., 83, 56794t, 1975.
- 121.- B.E. Crithrie, N.Z. Med. J., 82, 418, 1975.
- 122.- H. Piekacz, Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln., 179, 485, 1976.
- 123.- K.G.D. Allen, L.M. Klevag, Nutr. Rep. Inst., 16, 227, 1977.
- 124.- K. Lindner-Szotyori y A. Gergely, Nahrung, 24, 829, 1980.
- 125.- S.O. Welsh y R.M. Marston, Food Technol., 36, 70, 1982.
- 126.- R. Barberá y R. Farré, Nahrung, 30, 565, 1985.
- 127.- E.J. Thomas, Res. Dev., 29, 24, 1978.
- 128.- J.K. Foreman y P.B. Stockwell, "Automatic Chemical Analysis", Ed. Wiley, New York, 1975.
- 129.- Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents, Analyst, 82, 443, 1957.
- 130.- G.U. Houghton, Proc. Soc. Water Treatm. Exam., 6, 60, 1957.
- 131.- V. Zafka, J. Abreham, J. Holzbecher y D.E. Ryan, Anal. Chim. Acta, 54, 65, 1971.
- 132.- W.H. Evans y G.S. Sayers, Analyst, 97, 453, 1972.
- 133.- S. Schibata, M. Furukama y S. Sasaki, Anal. Chim. Acta, 51, 271, 1970.
- 134.- M.M. Rodríguez Martínez, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1979.
- 135.- M.A. Yagodnitsin, Gig. Sanit., 35, 62, 1970.
- 136.- T.V. Gurkina y A.M. Igoschin, Zh. Analit. Khim., 20, 778, 1965; C.A., 63, 12872h, 1965.
- 137.- Y. Sakai, Miyazaki Daigaku Kyoikugakubu Kiyō, Shizen Kagaku, 45, 11, 1979; C.A., 91, 116736c, 1979.
- 138.- X. Lin, Fen Hsi Hua Hsuch, 9, 198, 1981; C.A., 95, 143462z, 1981.
- 139.- R.B. Singh, P. Jain, B.S. Garg y R.P. Singh, Analyst, 104, 1188,

- 140.- P.P. Kish y I.I. Zimomrga, *Zavod. Lab.*, 35, 541, 1969; *C.A.*, 71, 56366g, 1969.
- 141.- M. Sadilkova, *Mikrochim. Acta*, 5, 934, 1968.
- 142.- J. Karczewski y T. Januszko, *Rocz. Paustw. Zakl. Hig.*, 28, 107, 1977; *C.A.*, 88, 110269u, 1978.
- 143.- H. Ishii, H. Koh y K. Satoh, *Analyst*, 107, 647, 1982.
- 144.- M. Gallego, M. García Vargas, F. Pino y M. Valcárcel, *Microchem. J.*, 23, 313, 1978.
- 145.- J. Tölgyessy, M. Sarsunova y J. Majer, *CesK. Farm.*, 8, 565, 1959.
- 146.- M. Eftekhari y R. Maghssovdi, *Analysis*, 1, 145, 1972.
- 147.- M. Margois y P.F. Lambert, *J. Pharm. Sci.*, 60, 593, 1971.
- 148.- G.D. Kanais y N.H. Choulis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 83, 261, 1984.
- 149.- T. Jombik, M. Solnova y O. Fuchsova, *Farm. Obz.*, 37, 307, 1977.
- 150.- R.R. Moody y R.B. Taylor, *J. Pharm. Pharmacol.*, 24, 848, 1972.
- 151.- J. Wang y H.D. Dewal, *Anal. Lett.*, 16, 925, 1983.
- 152.- I.G. Shafran, T.K. Zelenova y V.I. Kazhdan, *Reaktivov. i' Osobo Chistykh Khim. Veshchestu*, 24, 226, 1961; *C.A.*, 57, 1035f, 1962.
- 153.- B. Zak y J. S. Cohen, *J. Pharm. Sci.*, 52, 912, 1963.
- 154.- P. Aumonier, C. Dulat y R. Quilienini, *Boll. Soc. Pharm., Bordeaux*, 102, 279, 1963.
- 155.- E. Van den Eeckhout y P. de Moerloose, *Medikon*, 1, 227, 1972.
- 156.- K. Srivos, L. Polos, L. Bezur y E. Pungor, *Acta Pharm. Hung.*, 43(2), 90, 1973; *A.A.*, 25, 3364, 1973.
- 157.- E.A. Nikolaeva, M.N. Vil'chinskaya y E.M. Korotkova, *Farmatsiya*, 25(1), 71, 1976; *C.A.*, 84, 140786v, 1976.
- 158.- A.G. Asuero, D. Rosales y M.M. Rodríguez, *Microchem. J.*, 30, 33, 1984.
- 159.- M.A. Herrador, A.M. Jiménez y A.G. Asuero, *Analyst*, 112, 1237, 1987.

- 160.- S. Williams, Editor, "Official Methods of Analysis", Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 1984.
- 161.- F.L. Fricke, W.B. Robbins y J.A. Caruso, Prog. Analyt. Atom. Spectros., 2, 185, 1979.
- 162.- A.M. Ure, Anal. Chim. Acta, 76, 1, 1975.
- 163.- S. Chilov, Talanta, 22, 206, 1975.
- 164.- W.R. Hatch y W.L. Ott, Anal. Chem., 40, 2085, 1968.
- 165.- O. Lau, P. Hon, C. Cheung y M. Wong, Analyst, 109, 1175, 1984.
- 166.- J. Dekuidt, F. Erb, A. Brice y J. Gromez-Potencier, Ann. Fals. Exp. Chim., p.567 y 723, 1974.
- 167.- M. Filippelli, Analyst, 109, 515, 1984.
- 168.- K.C. Thompson y R.G. Godden, Analyst, 100, 544, 1975.
- 169.- P. Cavalli y G. Rossi, Analyst, 101, 272, 1976.
- 170.- Analytical Method Committee, Analyst, 90, 515, 1965.
- 171.- K.L. Cheng y B.L. Goydish, Microchem. J., 10, 158, 1966.
- 172.- D. Melle-Robert, M.F. Fonteret y S. Fleury, An. Pharm. Fr., 28, 465, 1970.
- 173.- Nasim Mufti y Naheed Fatima, Pak. J. Sci. Ind. Res., 2, 1920, 1959.
- 174.- O.A. Ohlweiler y J.O. Meditsch, Anal. Chim. Acta, 11, 113, 1954.
- 175.- N. Strafford y P.E. Wiatt, Analyst, 61, 528, 1936.
- 176.- I.M. Klotz y W.C. Lohming, J. Am. Chem. Soc., 75, 4159, 1953.
- 177.- Sh. Miwa, M. Furukawa y Sh. Shibata, Anal. Chim. Acta, 120, 405, 1980.
- 178.- V.M. Tarayan, E.N. Ovsepyan y S.P. Lebedeva, Arm. Khim. Zh., 33, 617, 1980; C.A., 94, 57549j, 1981.
- 179.- H. Kulshreshtha y R.P. Singh, Chem. Anal. (Warsaw), 25, 647, 1980; C.A., 94, 113887d, 1981.
- 180.- L.A. Al'bota, L.S. Serdyunk y M.H. Zaverach, Zh. Anal. Khim., 36, 270, 1981; C.A., 94, 218953a, 1981.

- 181.- A.K. De y B.K. Pal, *Microchim. Acta*, 201, 1979.
- 182.- G. Bussmann, *Pharm. Acta Helv.*, 39, 69, 1963.
- 183.- F. Barragán de la Rosa, M.T. Montaña González y J.L. Gómez Ariza, *Microchem. J.*, 25, 524, 1980.
- 184.- T.A. Desai, *Anal. Lett.*, 18(320), 2521, 1985.
- 185.- J. Medinilla, F. Ales y F. García Sánchez, *Talanta*, 33, 329, 1986.
- 186.- R.V. Smith, *Amer. Lab.*, 5, 27, 1973.
- 187.- P. Girgis Takla y V. Valijanlian, *Analyst*, 107, 378, 1982.
- 188.- F.F. Gaál y B.F. Abramovic, *Microchim. Acta*, 1, 465, 1982.
- 189.- H.R. Linder, H.D. Steiner y B. Schreiber, *Anal. Chem.*, 50, 896, 1978.
- 190.- J.E. Page y J.G. Waller, *Analyst*, 74, 292, 1949.
- 191.- F.H. Merkle y C.A. Discher, *J. Pharm. Sci.*, 51, 117, 1962.
- 192.- M. Margois y J.T. Tanner, *J. Pharm. Sci.*, 61, 936, 1972.
- 193.- H. Weiss, M. Koide y E.D. Goldberg, *Science*, 175, 962, 1971.
- 194.- E. Ochiai, "Química Bioinorgánica", Ed. Reverté, p. 472, 1985.
- 195.- J.R. Mudakavi, *Analyst*, 109, 1577, 1984.
- 196.- D.E. Robertson, *Anal. Chem.*, 40, 1067, 1968.
- 197.- W. Stumm y J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", John Wiley and Sons, Inc., p. 274, 1970.
- 198.- J. Fries, "Análisis de trazas. Métodos fotométricos comprobados", Ed. Merck, Darmstadt, 1971.
- 199.- G. Charlot, "Dosages absorptiométriques des éléments minéraux", Ed. Masson, Paris, 1978.
- 200.- R. Sivori y A.H. Guerrero, *An. Asoc. Quim. Argent.*, 55, 157, 1967.
- 201.- R.B. Willis y J.S. Fritz, *Talanta*, 21, 347, 1974.
- 202.- B. Joly, S. Petit, H. Laveran y R. Cluzel, *Ann. Pharm. Fr.*, 38, 75, 1980.
- 203.- M. Litter, "Farmacología. Experimental y Clínica", 6ª Ed., Librería "El Ateneo" Editorial, Buenos Aires, p. 953, 1983.

- 204.- E. Maggiorelli, Farmaco (Pavia) Ed. Prat., 15, 384, 1960.
- 205.- L. Roman, E. Florean y P. Marcu, Pharmazie, 27, 659, 1972; A.A., 24, 3693, 1973.
- 206.- A.V. Grunin, Farmatsiya (Moscow), 23, 74, 1974; C.A., 82, 77152 b, 1975.
- 207.- J. Boleslaw y T. Gaucarczyk, Acta Pol. Pharm., 33, 485, 1976; A.A., 33, 2E7, 1977.
- 208.- A. Izquierdo, M.D. Prat y R. Coll, An. Quim., 80, 512, 1984.
- 209.- A. González-Portal, F. Bermejo-Martínez, C. Baluja-Santos y M.C. Díez-Rodríguez, Microchem. J., 31, 368, 1985.
- 210.- A. González-Portal, C. Baluja-Santos y F. Bermejo-Martínez, Analyst, 111, 547, 1986.
- 211.- A. Rios y M. Valcárcel, Analyst, 109, 1147, 1984.
- 212.- J.A. Ortuño, C. Sánchez-Pedreño y J.T. Ballesta, An. Quim., 83, 101, 1987.
- 213.- M. Hernández Córdoba, I. López García y C. Sánchez-Pedreño, An. Quim., 83, 71, 1987.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D.^o MARÍA TERESA MORALES MILLAN titulada "NUEVOS DERIVADOS ASIMÉTRICOS DE LA CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA COMO REACTIVOS ANALÍTICOS"

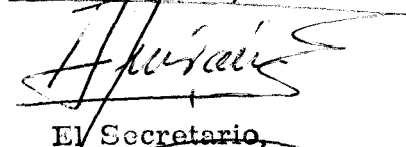
acordó otorgarle la calificación de APTO "EUM LAUDE" por unanimidad

Sevilla, UNO de NOVIEMBRE 1987

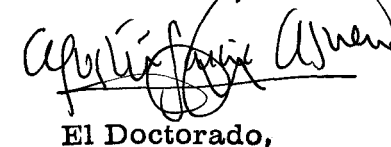
El Vocal,


El Presidente

El Vocal,


El Secretario,

El Vocal,


El Doctorado,



