

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGÍA, TOXICOLOGÍA
Y ANÁLISIS QUÍMICO APLICADO

"ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO NARANJA FORMADO ENTRE EL
ION COBALTO(II) Y LA BIACETILMONOXIMA 2-PIRIDILHIDRAZONA"

Trabajo presentado para aspirar al
Grado de Licenciado en Farmacia por
Dña Mercedes Soto Moreno

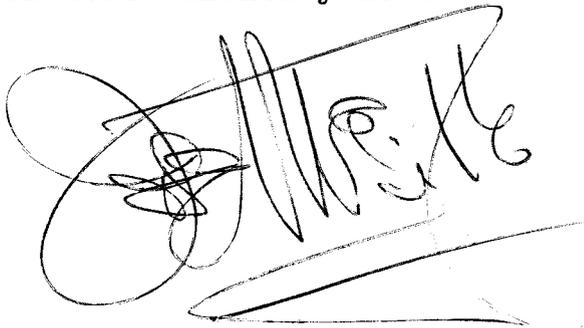
UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

Mercedes Soto

JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y FISICO-QUIMICA DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente memoria, titulada: ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO NARANJA FORMADO ENTRE EL ION Co(II) Y LA BIACETILMONOXIMA 2-PIRIDILHIDRAZONA, que presenta D^a Mercedes Soto Moreno, ha sido realizada en el Departamento de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado, bajo la dirección del Profesor Adjunto Dr. D. Agustín García Asuero, durante el tiempo exigido y reuniendo los requisitos necesarios para este tipo de trabajos.

Y para que conste, expido y firmo la presente certificación en Sevilla, a 23 de Junio de mil novecientos ochenta y dos.

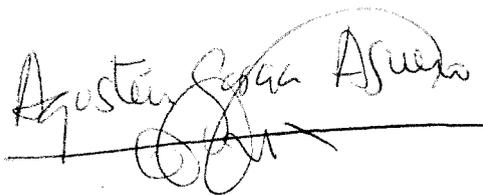
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva', is written over a horizontal line. The signature is highly stylized and cursive.

AGUSTIN GARCIA ASUERO, PROFESOR ADJUNTO DE ANALISIS QUIMICO APLICADO Y BROMATOLOGIA DEL DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO APLICADO DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente Tesina de Licenciatura, titulada: ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO NARANJA FORMADO ENTRE EL ION Co(II) Y LA BIACETILMONOXIMA 2-PIRIDILHIDRAZONA, que presenta D^a Mercedes Soto Moreno, ha sido realizada en este Departamento bajo mi direcci3n, reuniendo a mi juicio, los requisitos exigidos en este tipo de trabajos.

Y para que conste, firmo la presente certificaci3n, a veintitres de Junio de mil novecientos ochenta y dos.

Agustín García Asuero

A handwritten signature in cursive script, reading "Agustín García Asuero". The signature is written in dark ink and is positioned above a horizontal line that spans the width of the signature.

Al Prof. Dr. D. José María Trillo de Leyva por haberme brindado la oportunidad de llevar a cabo estas investigaciones.

Al Dr. D. Agustín García Asuero, por su eficaz dirección y constante estímulo.

A la Ida D^a María José Navas Sánchez, por la generosa ayuda prestada a la realización de este trabajo.

A los demás compañeros de este Departamento, y del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Químicas, que tanto han facilitado mi labor.

A mi hijo Manolo

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El tema de los reactivos orgánicos en el análisis inorgánico es de un especial interés en la moderna Química Analítica (1-5). Las sorprendentes propiedades de los quelatos metálicos, que en muchos aspectos se asemeja más a las propiedades de los compuestos orgánicos que a las de los inorgánicos han probado ser útiles en el análisis de iones metálicos. Mayores diferencias se presentan generalmente de un quelato metálico a otro, en comparación con los compuestos metálicos convencionales y esto permite generalmente que separaciones difíciles de iones metálicos sean fácilmente realizadas.

Muchos quelatos son muy insolubles en medio acuoso (rivalizando a este respecto con los hidróxidos y con los sulfuros) y solubles en solventes orgánicos. Sus características de solubilidad, por lo tanto, hace que muchos quelatos sean apropiados para el estudio mediante las técnicas de precipitación y extracción con solventes orgánicos. Además, muchos de estos quelatos poseen un color característico, permitiendo esto la elaboración de procedimientos espectrofotométricos para la determinación de trazas de iones metálicos. La porción oxidable de un quelato es a menudo fácilmente oxidada con reactivos tales como el permanganato de potasio, o con bromato-bromuro potásicos, haciendo posible la aplicación de las volumetrías redox en el análisis de iones metálicos no oxidables.

Por otra parte también resulta posible la determinación de los agentes quelatantes mismos. Recuérdese por ejemplo el caso de la determinación de barbituratos o de amidopirina (6) mediante complexometría indirecta. Ambas determinaciones están basadas en la formación de un compuesto poco soluble con Hg(II) y posterior disolución del precipitado una vez aislado en un exceso de AEDT, valorándose a continuación la cantidad de AEDT no complejada con Hg(II) con una solución patrón de Mg(II) con Negro de Eriocromo T.

como indicador, a pH 10. Recientemente (7) ha sido publicada una extensa revisión bibliográfica acerca de la determinación de sustancias medicinales mediante espectrofotometría de absorción atómica, via formación de complejos entre los ligandos orgánicos e iones metálicos.

Con el desarrollo de nuevos aceros y aleaciones complejas de metales menos familiares, cuyo uso ha ido en aumento, se han planteado al analista problemas de separaciones de creciente dificultad. Aquellos métodos clásicos de separación que basaban su éxito en la supuesta ausencia de algunos elementos frecuentemente ausentes ya no son aplicables, toda vez, que estos elementos han sido incorporados a aleaciones y otros materiales modernos. Por lo tanto, deben pensarse y aplicarse nuevos reactivos más selectivos en su acción. En este desarrollo, los reactivos orgánicos juegan un papel importante.

Además, una conciencia creciente acerca de la significación de los elementos trazas sobre las propiedades físicas y químicas de la materia ha llevado al analista a la búsqueda de reactivos más sensibles. Cantidades trazas de iones metálicos han probado ser de extrema importancia en el metabolismo de plantas y animales, así como en la determinación de la consistencia de aleaciones estructurales y en la fluorescencia de ciertos materiales naturales y sintéticos. Las soluciones de los problemas analíticos conectados con estos materiales han sido considerablemente auxiliadas por la aplicación de los reactivos orgánicos.

La 2-hidracinopiridina condensa fácilmente con aldehidos y cetonas formando compuestos conocidos con el nombre de piridilhidrazonas. Mediante una elección apropiada del aldehido y de la cetona, la reacción anterior de formación de base de Schiff puede utilizarse para producir compuestos con interesantes propiedades analíticas. En las dos últimas décadas, se han realizado muchos intentos de cara a la consecución de métodos de análisis para la determinación de iones metálicos -y en particular de cobalto- con reactivos del tipo piridilhidrazonas.

Lions y Martin, en 1958, introdujeron la piridilhidrazona del piridin-2-aldehido y otros tipos de hidrazonas similares (8)

realizando detalladas investigaciones de carácter físico-químico, acerca de los complejos que forman estos ligandos orgánicos con los iones metálicos. No obstante, puede sin lugar a dudas decirse, que es tras la publicación, en 1963, de un trabajo de Cameron y col. (9), que trataba acerca de las posibilidades analíticas de la piridilhidrazona del piridin-2-aldehído, cuando se produce una avalancha de publicaciones en este campo de trabajo que se ha revelado tan fructífero desde el punto de vista analítico. Por otra parte, las propiedades farmacológicas de este tipo de compuestos están siendo estudiadas por el Profesor Hutner (10, 11) en la Universidad de Nueva York. El valor de los ligandos del tipo piridilhidrazona como reactivos espectrofotométrico de amplio rango para la determinación de iones metálicos, está hoy día firmemente establecido. Algunas piridilhidrazonas se comportan también como excelentes reactivos espectrofluorimétricos, habiéndose también realizado estudios del comportamiento de los quelatos metálicos como indicadores ácido-base, de los ligandos como indicadores metalocrómicos, y en extracciones con solventes orgánicos como paso previo a la determinación de iones metálicos contenidos en alimentos y en fluidos biológicos, por espectrofotometría de absorción atómica. El estado actual de la investigación analítica realizada en este campo de trabajo se encuentra recogido en dos excelentes revisiones bibliográficas llevadas a cabo por Katyal y Dutt en 1975 (12) y por Singh, Jang y Singh (13), en Febrero de este mismo año.

En el Laboratorio de Análisis Químico Aplicado, del Departamento de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado de esta Facultad, se eligió, en Febrero de 1977, para su estudio, una familia de ligandos del tipo piridilhidrazona, debido a la amplia utilidad e interés de los quelatos de este tipo. Constituye el objetivo de tales investigaciones el desarrollo y puesta a punto de nuevos métodos de determinación de iones metálicos que superen en sensibilidad y/o selectividad a los métodos anteriormente propuestos, o cuando menos, sean más rápidos o más baratos, y en último extremo que sean aplicables a la resolución de problemas reales (14). Típicamente los estudios implican la comparación de

un ligando modelo con análogos sustituidos.

Las principales piridilhidrazonas estudiadas han sido derivados de aldehidos y cetonas piridínicas y compuestos relacionados, mientras que su estudio en conexión con otros grupos donadores distintos de los átomos de nitrógeno piridínico, quino-leínico o pirimidínico, ha recibido solamente escasa atención. La línea de investigación generalmente seguida ha sido el aumento del sistema de dobles enlaces π en la molécula de reactivo, en orden a obtener una mayor sensibilidad en reacción con los iones metálicos.

El uso de piridilhidrazonas derivadas de α -dicetonas sencillas, no ha recibido mayor atención, a pesar de que en este caso, y debido a la presencia de la agrupación $-N=C-C=N-$ (α, α' -diimina) es posible la formación de anillos quelatos de cinco miembros, lo que daría lugar a la formación de quelatos altamente estables, aptos para útiles determinaciones espectrofotométricas.

Por otra parte, la solubilidad, así como el precio de tales reactivos compite favorablemente con los derivados de aldehidos y cetonas piridínicas. El precio de un reactivo es un dato, que aislado, carece de interés, su importancia es escasa cuando un reactivo se utiliza en una determinación ocasional; pero cobra especial relieve cuando es necesario poner a punto un procedimiento, debido al gasto que esto conlleva, o cuando se utiliza en una determinación rutinaria, y es por lo tanto fundamental de cara a la posible adopción y/o automatización de un procedimiento.

Por esta razón decidimos emprender un estudio sistemático acerca del comportamiento como reactivos analíticos de las piridilhidrazonas derivadas de α -dicetonas sencillas (mono- y dipiridilhidrazonas y reactivos asimétricos) y de sus posibilidades en la determinación espectrofotométrica de iones metálicos. En el curso de las investigaciones llevadas a cabo en nuestro Departamento, se ha encontrado que la biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona se comporta como un reactivo selectivo para la determinación espectrofotométrica de cobalto. En solución acuosa ($\text{pH} > 8$), la BMPH reacciona con cobalto(II) formando un complejo de coloración naranja. Este complejo, al adicionársele ácido, sufre un cambio de color a amarillo. Se ha observado que puede lograrse la

determinación cuantitativa de cobalto midiendo la absorbancia de la coloración amarilla a 430 nm, en soluciones con una concentración final de ácido de aproximadamente 0.5 N (HClO_4) (15).

En esta Tesina de Licenciatura se estudia detalladamente el desarrollo de un método espectrofotométrico de determinación de cobalto, basado en la medida de la coloración anaranjada, que forman el ión Co(II) y la biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona, a pH básico. Este trabajo, forma parte de una investigación sistemático que acerca del uso de las bases de Schiff derivadas del diacetilo (16) se está llevando a cabo en nuestro Departamento.

CAPITULO II

METODOS UTILIZADOS

II.1. REACTIVOS, DISOLUCIONES Y APARATOS EMPLEADOS

II.1.1. REACTIVOS

Biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona.- Se utiliza disuelta en etanol o dimetilformamida al 0,2 % (m/V). Cuando es necesario se preparan soluciones más diluidas a partir de estas soluciones bases.

Todos los demás reactivos utilizados han sido "de grado analítico", habiéndose empleado agua destilada en aparato de vidrio en la preparación de las soluciones. El agua destilada se recogió en garrafas de polietileno, tomándose las precauciones necesarias para evitar su contacto con el polvo atmosférico.

II.1.2. DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) que contiene 4,9283 gramos por litro de cobalto. Dicha concentración se determina complexométricamente con AEDT empleando murexida como indicador metalocrómico (17).

Disolución de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Riedel) que contiene 4,0956 gramos por litro de níquel. Dicha concentración se determina gravimétricamente con dimetilglioxima (18).

Disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (UCB) que contiene 1,0003 gramos de cobre por litro. Dicha solución ha sido estandarizada utilizando un método complexométrico (AEDT) con 1-(2-piridilazo)-2-naftol como indicador metalocrómico (17).

Disolución de sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Merck) de 2,044 gramos de Fe(II) por litro, valorada gravimétricamente por oxidación y precipitación como hidróxido de hierro (18).

Disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de 3,0079 gramos de hierro por litro, valorada gravimétricamente por precipitación como hidróxido de hierro (18).

Disolución de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Merck), que contiene 5.1116 gramos de zinc por litro. Dicha solución se valoró empleando un método complexométrico (AEDT) con Negro de Eriocromo T como

Disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) que contiene 4,0153 gramos por litro de mercurio. Esta concentración se determina complejométricamente por un método indirecto con AEDT y $\text{Zn}(\text{II})$ (17).

Disolución de $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck) que contiene 1,0307 gramos por litro de cadmio. Dicha concentración se determina complejométricamente con AEDT (17).

También han sido utilizadas soluciones valoradas de otros elementos (Bi, Pb, Pd, ...) utilizadas en anteriores trabajos. A partir de todas estas soluciones valoradas ($\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Hg}(\text{II})$, ...) se preparan por dilución con agua destilada, cuando se requieren, otras soluciones de menor concentración.

Disolución reguladora de pH 4.75. Se prepara por disolución de 56 gramos de acetato sódico trihidrato en 25 ml de ácido acético glacial y dilución de esta solución a 1 litro con agua destilada.

Disolución reguladora de pH 9,75. Se prepara mezclando 65 ml de amoníaco concentrado con 12 gramos de cloruro amónico y llevando esta mezcla a 1 litro con agua destilada.

Disolución reguladora de pH 10,0. A 500 ml de una solución 0,1 M en H_3BO_3 y 0,1 M en KCl se añaden 437 ml de hidróxido de sodio 0,1 M, diluyéndose esta solución a 1 litro con agua destilada (19).

Otras soluciones reguladoras empleadas fueron preparadas mediante los métodos convencionales (20).

Se han empleado entre otras sustancias como agentes enmascarantes soluciones de NaF (10 g/l), HNa_2PO_4 (60 g/l), tiourea al 40 % (m/V) en dimetilformamida, Na_2SO_3 (0,1 N) y tartrato sódico (25 g/l).

II.1.3. APARATOS

Para el trazado de los espectros en la región visible y ultravioleta se han empleado sendos espectrofotómetros Unicam SP 800 y Unicam SP 8000 (Pye Unicam Instruments Ltd, Cambridge, England), equipados con registro gráfico.

Las medidas a longitud de onda fija se han realizado en un espectrofotómetro Coleman 55 (Perkin Elmer, digital) y en un Spectronic 70 (Bausch & Lomb), equipado con un lector digital Grigel CCD-1. Se han empleado cubetas de vidrio o de cuarzo de 1,0-cm de paso de luz. En algunos casos y para medidas de rutina se han empleado tubos cilíndricos (Bausch & Lomb, Nº Cat. 33-17-75) de 1 cm de paso de luz.

Para las medidas de pH se ha empleado un pH-metro Orison modelo 501, equipado con un electrodo combinado de vidrio calomelanos (Ingold). El pH-metro se estandariza utilizando tampones acuosos de pH exactamente conocidos (Orison, pH 4.00 y pH 7.02, a 20 °C). No se han efectuado correcciones para las diferencias en fuerza iónica o en temperatura entre los estándares y las soluciones medidas. Los valores de pH medidos en medios mixtos etanol-agua o etanol-dimetilformamida no han sido corregidos. Por lo tanto a través de toda esta Memoria la notación pH se utiliza para indicar la lectura del pH-metro y no la concentración real de los iones hidrógeno en solución.

Todas las experiencias y medidas han sido efectuadas a temperatura ambiente.

II.2. ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LAS REACCIONES

II.2.1. ESPECTROS DE ABSORCION

Las muestras fueron preparadas en matraces aforados de 25 ml, con cantidades variables de ión metálico y/o reactivo piridilhidrazona (BMPH) disuelto en etanol o dimetilformamida según se indica en cada caso, solución apropiada para el ajuste del pH, y agua destilada hasta la señal de enrase. El espectro de las soluciones se registra sobre el rango de 300 hasta 700 nm frente a blancos adecuados.

II.2.2. EFEECTO DEL ETANOL Y DE LA DIMETILFORMAMIDA

La BMPH es bastante insoluble en agua, pero soluble en soluciones acuosas ácidas debido a la protonación del átomo de nitrógeno piridínico. No obstante, en medio ácido la molécula de reactivo pierde su capacidad quelatante. Concentraciones de etanol más bajas del 40 % en volumen, en la solución final, originaban lentamente la precipitación del reactivo en la mezcla de reacción. En orden a evitar la precipitación del reactivo cuando se procede a desarrollar la coloración, se ensayaron diversos disolventes orgánicos miscibles con el agua, encontrándose que la dimetilformamida resultaba ser el más apropiado.

Se preparan muestras con cantidades fijas de catión metálico y de reactivo, y se varia en ellas la proporción de solvente orgánico (dimetilformamida y mezclas de etanol y dimetilformamida), de cara a la elección del medio óptimo de reacción.

II.2.3. ESTABILIDAD

La estabilidad de las muestras se sigue midiendo la absorbancia de las muestras frente al tiempo en las condiciones experimentales especificadas en cada caso.

II.2.4. TRAZADO DE LAS CURVAS ABSORBANCIA-pH

Las curvas absorbancia-pH para el sistema Co-BMPH

se han obtenido midiendo las absorbancias de las muestras a diversas longitudes de onda, con una cantidad de reactivo en exceso con respecto a la concentración de ión metálico, como corresponde al caso de la determinación espectrofotométrica. Se han ensayado dos órdenes de adición de reactivos diferentes.

En el primer caso el orden de operación era el siguiente: ión metálico, adición de reactivo (2,5 ml de BMPH al 0,2 %), dimetilformamida (2,5 ml), ajuste de la fuerza iónica (2,5 ml de KCl 1 M/ 25 ml) y ajuste de la acidez del medio o de la basicidad, empleando con este propósito soluciones de HCl o de NaOH de diferentes concentraciones según el caso.

Con objeto de averiguar el pH aparente de formación del complejo, que puede definirse como el pH mínimo que consigue la máxima absorbancia cuando se desarrolla la coloración, en una segunda serie de muestras se añade al cobalto ácido perclórico diluido hasta pH aproximadamente 1, reactivo, dimetilformamida y diferentes cantidades de hidróxido sódico, diluyéndose posteriormente las soluciones con agua destilada hasta la señal de enrase.

No se utilizaron soluciones tampón en este estudio, aun cuando se comprobó que su empleo no afectaba a las características de absorción del sistema. El pH y la absorbancia de las muestras se midieron casi simultáneamente.

II.2.5. ESTEQUIOMETRIA

Se han utilizado los métodos de la razón molar (21) y de las variaciones continuas (22-23), con objeto de averiguar la naturaleza de los complejos formados a pH 2, 7 y 10. El medio contenía un 20 % de etanol en volumen en la solución final. Las concentraciones de las soluciones base de ión metálico y de BMPH eran del orden de 10^{-3} M. Se tomaron volúmenes variables de estas soluciones, y el pH se controló mediante soluciones tampones apropiadas: ftalato/HCl (pH 2,0), $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (pH 7,0) y ácido bórico/NaOH (pH 10,0). El orden de adición de los reactivos fue el siguiente: ión metálico, ligando, solución tampón y agua destilada hasta la señal de enrase. Al emplearse una sustanci

tampón en la preparación de las muestras, no se añadió electrolito indiferente en el ajuste de la fuerza iónica del medio.

II.2.5.1. Método de la razón molar. Se preparan una serie de muestras conteniendo todas concentraciones iguales de uno de los reactantes (ión metálico) pero diferentes concentraciones del otro (ligando orgánico). El cociente de las dos concentraciones puede variar aproximadamente de 0,1 a 10 o a 20. La absorbancia de cada muestra se mide a longitudes de onda apropiadas y las absorbancias se representan frente a la razón del número de moles de los dos reactantes. Una curva similar puede obtenerse realizándose una valoración espectrofotométrica, lo que sería indudablemente más rápido y más fácil, eliminándose así la necesidad de preparar un gran número de muestras, a menos que la formación del complejo fuera extremadamente lenta. Sin embargo no disponemos de un aparato de valoración espectrofotométrica Metrohm E.1009 u otro similar, por lo que hemos realizado el estudio del método de la razón molar por el método convencional. La extrapolación de las dos ramas de la curva obtenida nos da un punto de corte cuya coordenada sobre el eje de abscisas da la razón en que los reactantes se combinan para formar el producto. Este método no nos dice si el complejo está protonado o no, otras experiencias deben de realizarse para ver si el complejo es por ejemplo ML_2 o MHL_2 . Si el complejo objeto de estudio es fuerte se obtiene en vez de una curva dos tramos rectos.

II.2.5.2. Método de las variaciones continuas. Se preparan una serie de soluciones en las que la suma de las concentraciones de los dos reactantes se mantiene constante, a la par que se varía la razón de sus concentraciones. Vamos a representar la suma constante por c y vamos a definir una cantidad f tal que $c_A = f.c$. Puesto que $c_B + c_A = c$, tenemos que $c_B = (1-f) c$. Si la fórmula del complejo es desconocida, su constante de formación puede representarse por la expresión:

$$K = \frac{(B_m A_n)}{(B)^m (A)^n}$$

En el equilibrio, en cualquier muestra:

$$(B) = c_B - m (B_m A_n) = (1 - f) c - m C$$

$$(A) = c_A - n (B_m A_n) = f c - n C$$

en donde C es la concentración en el equilibrio del complejo. La absorbancia es igual a cero si f es igual a cero o uno, puesto que el quelato es la única especie que absorbe (en nuestro caso) a las longitudes de onda medidas, puesto que el quelato no puede formarse en ausencia de uno de los reactantes. A algún valor intermedio de f, la concentración de quelato alcanza un valor máximo, y naturalmente, también su absorbancia.

El máximo se alcanzará en el punto en el que $dC/df = 0$. Combinando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$K ((1 - f) c - m C)^m (f c - n C)^n = C$$

Diferenciando con respecto a f y haciendo dC/df igual a cero obtenemos:

$$\frac{n}{m} = \frac{f}{1 - f}$$

Al igual que la representación del método de la razón molar, la representación del método de las variaciones continuas consiste en dos líneas rectas si la reacción es virtualmente completa en cada una de las mezclas estudiadas y estas líneas rectas se cortaran en el máximo. Si la reacción no es completa la representación se curvará en la vecindad del máximo. Si la curvatura no es muy pronunciada pueden calcularse los valores de K a partir de los datos obtenidos en esta región, una vez encontrada la fórmula del complejo a partir de la localización del máximo de la curva.

II.3. CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS DE LOS QUELATOS

II.3.1. LEY DE BEER

Se estudia aquí la influencia de la concentración de ión metálico preparando una serie de muestras en las condiciones óptimas operatorias con cantidades crecientes de ión metálico. Las medidas de absorbancias obtenidas a las longitudes de onda seleccionadas se representan en función de la concentración de ión en partes por millón (ppm) para comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

II.3.2. ZONA OPTIMA DE ERROR. GRAFICO DE RINGBOM

Para calcular el intervalo de concentración de ión metálico en el que la determinación tiene un error mínimo se construye el gráfico de Ringbom (24) poniendo en abcisas los logaritmos decimales de la concentración, 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. La zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la curva.

II.3.3. REPRODUCIBILIDAD. ESTUDIO ESTADISTICO DEL METODO

Para calcular el porcentaje de error se preparan series de muestras en condiciones independientes, conteniendo cantidades variables de complejo. Las concentraciones de ión metálico se eligen de tal manera que representen dos valores incluidos en el rango óptimo de trabajo y otros dos valores por debajo de él. Valores extremos superiores de la curva de calibración no se incluyen en este estudio debido a su menor relación BMPH a Co.

De los valores medidos para la absorbancia a cada longitud de onda, frente a un blanco adecuado, se calcula la desviación estandar mediante la expresión:

$$s = \pm \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

en donde x_i es el resultado de cada medida, \bar{x} el valor de la media de la serie, y n el número de medidas.

La desviación estandar de la media se calcula según:

$$s_m = \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Se determina a continuación el intervalo de confianza del 95 %. El valor de la media tiene un 95 % de probabilidad de encontrarse entre los límites $\bar{x} \pm s_m t$, en donde t es un parámetro que depende del límite de confianza y de los grados de libertad (25).

El porcentaje de error de la media se calcula según la expresión:

$$\% \text{ Error} = \pm \frac{100 t s_m}{\bar{x}}$$

II.3.4. SENSIBILIDAD

La sensibilidad puede expresarse como la pendiente de la porción lineal de la curva de calibración (26) (recta de regresión):

$$a = \frac{dA}{dC}$$

o sea, unidades de Absorbancia/ug de ión metálico en el volumen dado de la mezcla de reacción.

También puede expresarse de acuerdo con Sandell (27) en ug cm^{-2} .

II.3.5. PRECISION

A partir de la porción lineal de la curva de calibración (dependencia Absorbancia-concentración) se calcula la recta de regresión:

$$y = a x + b$$

La desviación estandar relativa de los coeficientes a y b ($s_{a,r}$ y $s_{b,r}$ respectivamente) pueden también emplearse como criterio de precisión del método (28).

II.3.6. RANGO DE APLICACION

El rango de aplicación puede definirse como el rango de concentración correspondiente a absorbancias con una desviación estandar relativa s_r 3 % (29).

$$s_r = \frac{k_n R 100}{A}$$

en donde R es el rango y k_n un coeficiente que depende del número de medidas.

II.3.7. LIMITE DE DETECCION

El límite de detección (C_{\min}) se determina como la cantidad de ión metálico correspondiente a 3 veces la desviación estandar de la media de los blancos (30):

$$C_{\min} = \frac{3 s_o}{b \sqrt{n}} \quad ; \quad s_o = k_n R_o$$

en donde s_o es la desviación estandar del blanco, R_o es el rango del blanco, n el número de medidas del blanco y b es la pendiente de la recta de regresión.

II.3.8. ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Concentraciones variables de posibles sustancias interferentes se añaden a soluciones estandar del ión a determinar presente en solución a una concentración compatible con los ensayos de precisión efectuados, y se aplica el procedimiento analítico ideado. El criterio para considerar una especie como interferente ha sido fijado como la cantidad de sustancia extraña que hace que la absorbancia medida varíe en más de un 2,5 % del valor esperado para el ión a determinar cuando este se encuentra presente solo en solución.

Para los ensayos de interferencias las soluciones de iones metálicos se prepararon generalmente a partir de los nitratos correspondientes y en algunos casos a partir de los sulfatos o de los óxidos. Las soluciones de aniones fueron preparadas gene-

ralmente a partir de las sales potásicas, aunque en algunos casos se emplearon las sales sódicas.

CAPÍTULO III

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO
CON BIACETILMONOXIMA-2-PIRIDILHIDRAZONA

III.1. INTRODUCCIÓN

Cuando se mezclan soluciones diluidas de cobalto(II) con soluciones etanólicas o en dimetilformamida de la biacetilmonoxima-2-piridilhidrazona (BMPH) se observa, a pH básicos, la aparición de una coloración anaranjada-rojiza, que se torna primeramente anaranjada, y posteriormente amarilla, conforme se incrementa la concentración de ión hidrógeno en el medio. Se comprueba que este efecto es sencillamente al aumento de acidez en el medio, y que es independiente de la naturaleza del anión presente en el ácido. Asimismo, no se observa, aparentemente, cambio visual alguno en las coloraciones durante las primeras veinticuatro horas después de su desarrollo, por lo que presumiblemente deben ser estables. El orden de adición influye marcadamente en el desarrollo de la coloración amarilla, puesto que si se añade el ácido a la solución de cobalto(II) antes que el reactivo (BMPH) no se observa la aparición de coloración alguna por debajo de pH 3. En cambio, una vez desarrollada la coloración anaranjada rojiza, la concentración de ácido en el medio puede alcanzar el valor de 5 M y aún más, sin que desaparezca la coloración amarilla. Este efecto, no es observado en el blanco (reactivo), que permanece incoloro en medios fuertemente ácidos. Indudablemente, en medio ácido tiene lugar la protonación del átomo de nitrógeno piridínico de la molécula de reactivo, lo que hace que este pierda su capacidad quelatante. Se observa, además, que la proporción de solvente orgánico miscible con agua en el medio de reacción debe de superar un cierto valor (a pH básico), pues de lo contrario precipita el exceso de reactivo empleado en el desarrollo de la coloración, dada su escasa solubilidad en agua. Tanto la coloración roja como la amarilla no son extraíbles en cloroformo o benceno, aun en presen-
cia de perclorato de sodio en el medio de reacción, por lo que los complejos formados deben ser cargados.

Los espectros de absorción de la BMPH a diferentes valores de pH (0.2-12.8) han sido estudiados previamente por nosotros.

Este reactivo existe como molécula neutra a pH mayores de 8, mientras que a valores de pH inferiores a 4, está protonado en su átomo de nitrógeno piridínico. Por encima de pH 11, tiene lugar la desprotonación del grupo oxima. En medios muy alcalinos tiene lugar la desprotonación del átomo de hidrógeno del grupo imínico de la cadena de piridilhidracina. El reactivo absorbe en el ultravioleta y su absorción termina a 420 nm. Las disoluciones de BMPH al 0,2 % m/V en dimetilformamida poseen una débil coloración amarilla. Las soluciones de BMPH de la misma concentración (0,2 % m/V) en etanol son casi incoloras.

El objetivo de estas experiencias ha sido determinar la combinación de concentración de reactivo, pH, solvente y orden de adición de reactivos que da lugar a la mayor reproducibilidad y sensibilidad en la determinación espectrofotométrica de trazas de cobalto.

III.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Se ha realizado un estudio acerca de la complejación del cobalto(II) con la BMPH sobre un amplio rango de acidez. Se registraron los espectros de absorción de una serie de soluciones que variaban en su pH final, pero cuyo color había sido desarrollado inicialmente al pH resultante de mezclar disoluciones diluidas y aproximadamente neutras de cobalto(II) (1 ml de la concentración apropiada) con BMPH (2.5 ml al 0,2 % en dimetilformamida) y agua destilada (15 ml). El pH final se conseguía tras la adición de solución tampón apropiada (5 ml) y posterior dilución de las muestras con agua destilada hasta la señal de enrase (matraces aforados de 25-ml). Previamente se comprobó que las soluciones reguladoras no ejercían influencia alguna sobre el desarrollo de la coloración. Se mide la absorban

cia de las muestras, y a continuación, inmediatamente, el pH.

Las características espectrales del sistema Co-BMPH se encuentran representadas en las Figuras 1 y 2. La forma de los espectros permanecía inalterada cuando el pH de las soluciones variaba entre 8,14 y 10,5; pero cambiaba en medio ácido, probablemente debido a la aparición de una nueva forma iónica del reactivo (protonación del complejo), lo que consecuentemente origina un cambio en la distribución electrónica del quelato, traduciendo esto en un cambio en sus características de absorción.

Se observa la aparición de un punto isosbético en los espectros registrados a pH ácidos, en el rango aproximado de concentraciones 1 M en HClO_4 - pH 3,4. A concentraciones de ácido superior a 1 M en HClO_4 , se observa un aumento de la absorción debida al reactivo libre (a longitudes de onda bajas), así como la existencia de un único complejo de color amarillo en la solución objeto de estudio. Con el incremento de acidez en el medio ($>3,5$ M), ocurre un desplazamiento batocrómico desde 390 a 410 nm, junto con un efecto hipercrómico, y los espectros registrados no pasan ya por el punto isosbético situado a 430 nm.

Vamos a seleccionar el complejo anaranjado-rojizo para posterior estudio debido a que la longitud de onda de su máximo de absorción es más favorable; de una parte, la absorción del blanco es despreciable a esta longitud de onda, lo que posibilita el empleo de elevadas concentraciones de reactivo en el procedimiento espectrofotométrico, y de otra porque a esta longitud de onda puede evitarse fácilmente la interferencia de los complejos amarillos de níquel y cobre, cuya absorción es despreciable a esta longitud de onda. Además, la longitud de onda de máxima absorción de la coloración amarilla no resulta apropiada para la determinación espectrofotométrica de cobalto debido de una parte a la absorción del blanco a esa longitud de onda, y de otra a la dependencia absorbancia-pH de la mencionada coloración, lo que indudablemente influiría negativamente en la "robustez" (31) del método.

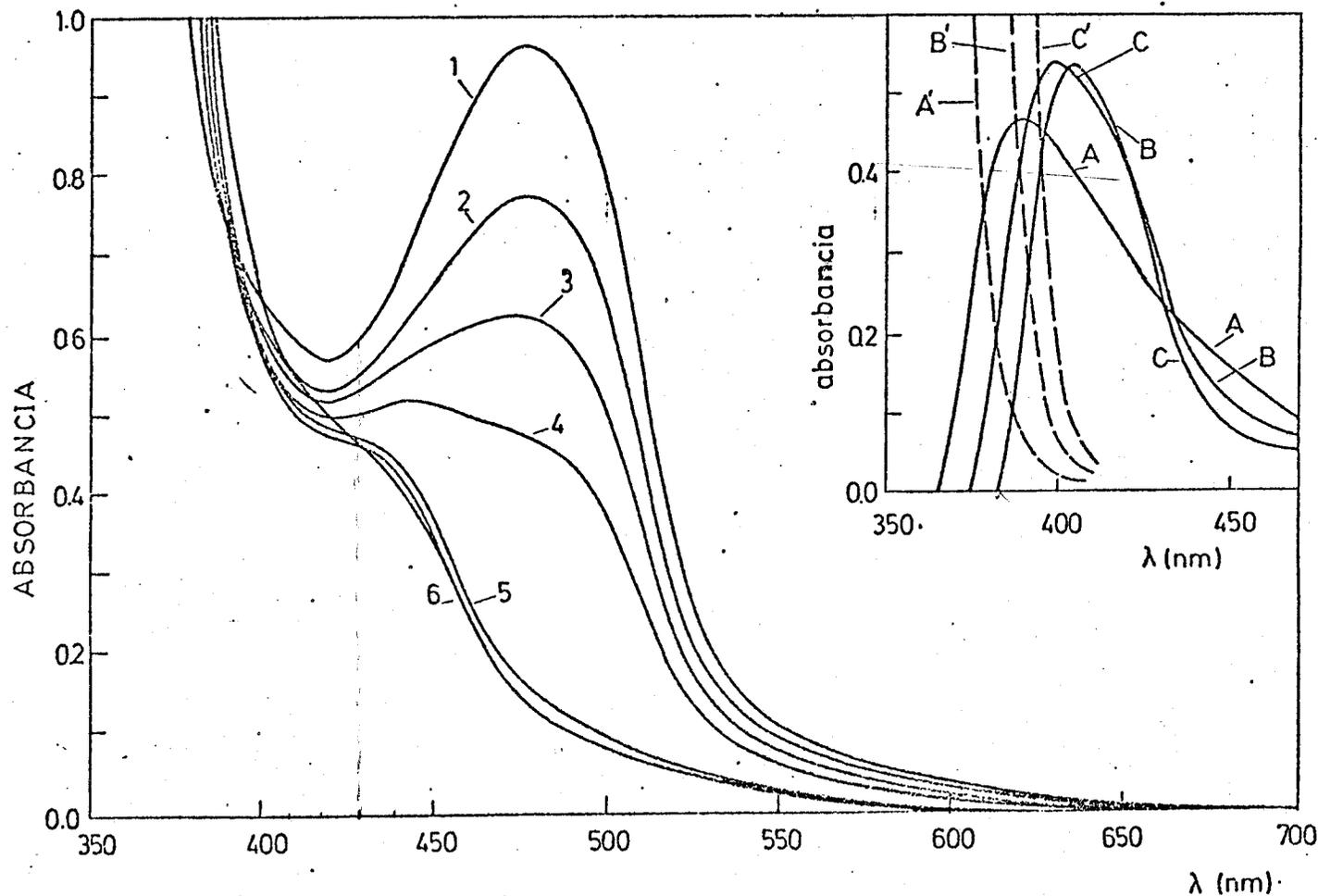


Figura 1

Espectro de absorción del sistema Co-BMPH: 1, pH 6,60; 2, pH 6,06; 3, pH 5,46; 4, pH 5,11; 5, pH 3,41; 6, pH 2,06 y 1,95. $C_{Co} = 8$ ppm. $C_R = 1,04 \times 10^{-5}$ M. Blanco de agua destilada. Parte superior derecha: A, 2 M en HClO₄; B, 30 % HClO₄; C, 60 % HClO₄; A', B', y C': blancos de A, B, y C, respectivamente.

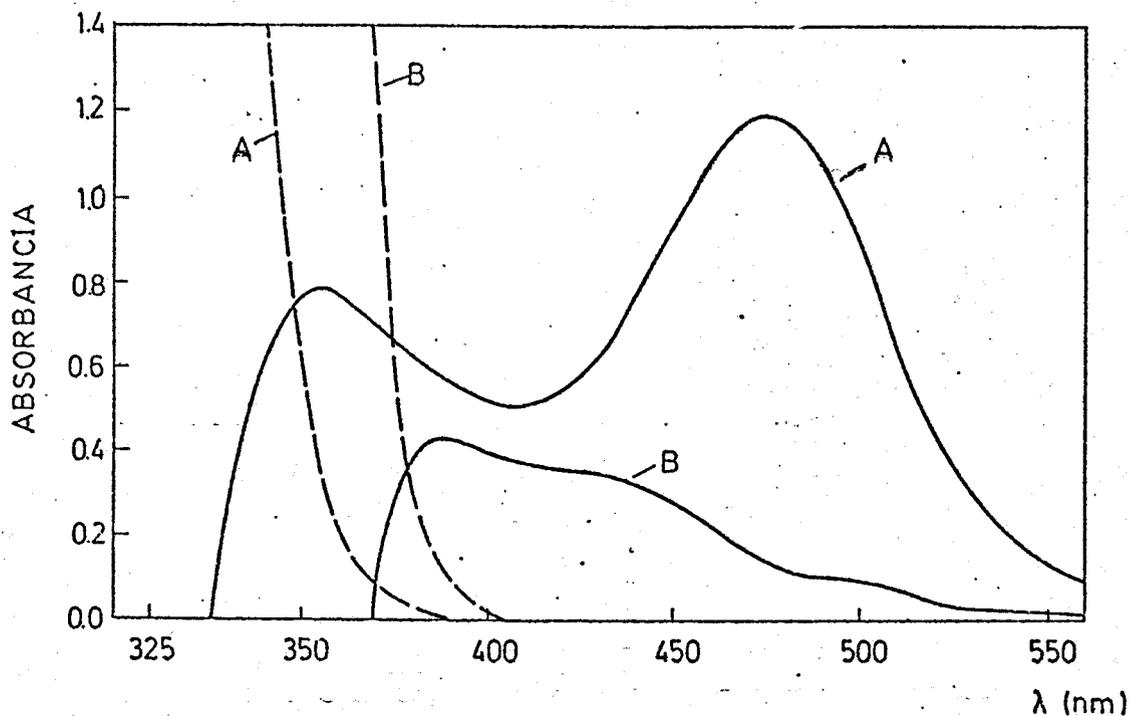


Figura 2

Espectro de absorción del sistema Co-BMPH: A, pH 8,14 y 9.23 (tampones $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$, respectivamente); B, pH 3.20 (tampon $\text{ftálato}/\text{HNO}_3$). Blanco: líneas de trazos punteados. C_{Co} : 6,75 ppm. C_{R} : 2,5 ml BMPH al 0,2 % en DMF.

III.3. EFEECTO DEL pH

Las curvas de absorbancia frente al pH para los complejos de cobalto han sido calculadas, midiendo a longitud de onda fija la absorbancia de series de muestras que contenían una cantidad fija de catión metálico y de reactivo, pero que variaban en el pH final de las mismas. Las mediciones se efectúan a distintas longitudes de onda.

Las curvas absorbancia-pH en un medio que contenía un 10 % de etanol más un 10 % de dimetilformamida en volumen, obtenidas añadiéndose el ácido perclórico antes que el reactivo, se encuentran representadas en la Figura 3, y los datos a partir de los cuales han sido construidas estas curvas se recogen en la Tabla 1. La absorbancia de las muestras preparadas de esta manera, y en este medio de reacción, aumentaban lentamente durante las tres primeras horas posteriores al desarrollo de la coloración, en el intervalo de pH 7-11, obteniéndose una meseta en la cual la absorbancia era independiente del pH en el rango de pH de aproximadamente 8-10.

Cuando el medio de reacción contenía un 20 % de dimetilformamida las absorbancias de las muestras podían considerarse como estables, pues solo aumentaban ligeramente con el tiempo en los rangos de pH 3,5-4,0 y 7,0-8,0; y la zona óptima de pH aumentaba en dos unidades, estando situada entre pH 8 y 12, tal como se desprende de los datos experimentales recogidos en la Tabla 2 y representados en la Figura 4.

Los datos experimentales obtenidos cuando se desarrolló la coloración a un pH inicial de 8,0-8,5, y con el orden de adición cobalto, reactivo, 2 gotas de NaOH diluida, agua destilada hasta 15 ml y posterior adición de la solución para el ajuste del pH (ácido perclórico de distintas concentraciones) y agua destilada hasta la señal de enrase, se recogen en la Tabla 3, y aparecen representados en la Figura 5.

El pH aparente para el desarrollo máximo de la coloración anaranjada-rojiza es próximo a 8. Se realizaron una serie de

TABLA 1

INFLUENCIA DEL pH EN EL SISTEMA
Co-BMPH (10 % EtOH + 10 % DMF)

pH	Absorbancia		
	480nm	500nm	520nm
3.08	-	-	-
3.97	0.035	0.013	0.004
4.42	0.100	0.054	0.054
5.12	0.197	0.160	0.085
5.70	0.415	0.379	0.245
5.81	0.451	0.402	0.241
5.94	0.467	0.425	0.249
6.25	0.530	0.490	0.301
6.45	0.538	0.503	0.312
6.49	0.552	0.501	0.315
6.85	0.612	0.517	0.336
7.01	0.601	0.548	0.340
7.24	0.607	0.550	0.349
7.47	0.603	0.567	0.354
7.73	0.598	0.545	0.351
8.12	0.615	0.552	0.348
8.51	0.601	0.554	0.350
9.48	0.603	0.546	0.349
9.74	0.589	0.529	0.346
10.32	0.504	0.450	0.285
10.37	0.532	0.464	0.303
10.56	0.514	0.453	0.278
10.78	0.495	0.439	0.270
10.83	0.471	0.428	0.224
11.15	0.430	0.404	0.196

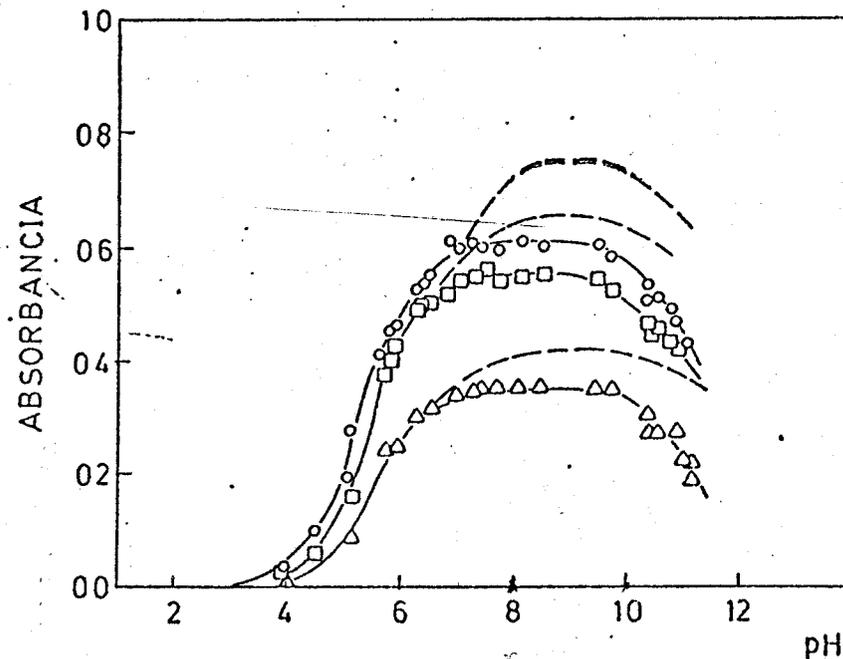


Figura 3

Curva absorbancia-pH aparente en un medio que contiene un 10 % de EtOH + 10 % de DMF, en volumen. Absorbancia a: (o) 480 nm, (□) 500 y (Δ) 520 nm. Líneas punteadas: absorbancias medidas a la hora de preparadas las muestras. C_{Co} : 4,45 ppm. C_R : 2,5 ml BMPH al 0,2 % en EtOH

TABLA 2

INFLUENCIA DEL pH EN EL SISTEMA Co-BMPH
(C_{Co} 6,75 ppm; pH inicial ácido)

pH	A b s o r b a n c i a				
	410nm	430nm	450nm	480nm	510nm
2.35	0.012	0.010	0.009	0.005	0.005
2.75	0.060	0.052	0.046	0.030	0.020
3.12	0.215	0.198	0.169	0.093	0.056
3.66	0.447	0.414	0.355	0.185	0.106
3.99	0.485	0.454	0.398	0.226	0.134
4.45	0.493	0.465	0.439	0.305	0.197
4.95	0.504	0.484	0.505	0.458	0.309
5.12	0.515	0.500	0.549	0.539	0.370
5.68	0.533	0.529	0.646	0.760	0.515
6.05	0.538	0.551	0.701	0.862	0.570
6.19	0.550	0.557	0.728	0.932	0.620
6.51	0.569	0.583	0.787	1.050	0.670
6.99	0.605	0.635	0.930	1.390	0.805
7.35	0.635	0.690	1.099	2.040	0.840
7.59	0.650	0.711	1.151	-	0.863
7.75	0.658	0.727	1.220	-	0.895
7.95	0.660	0.730	1.265	-	0.935
8.52	0.660	0.725	1.254	-	0.926
9.07	0.660	0.725	1.240	-	0.930
9.48	0.663	0.730	1.250	-	0.925
9.70	0.657	0.729	1.265	-	0.925
10.01	0.660	0.726	1.230	-	0.905
3.66 ^a	0.478	0.441	0.380	0.196	0.119
3.99	0.485	0.454	0.397	0.228	0.137
5.68	0.533	0.531	0.652	0.767	0.520
6.05	0.538	0.550	0.702	0.862	0.570
6.99	0.608	0.643	0.970	1.548	0.839
7.95	0.659	0.727	1.255	-	0.930
8.52	0.660	0.730	1.240	-	0.935

^a Las absorbancias de estas muestras una hora después de preparadas

TABLA 3

INFLUENCIA DEL pH EN EL SISTEMA Co-BMPH (C_{Co} 13.5 ppm)
(pH inicial entre 7.5 y 9.5)

pH	A b s o r b a n c i a ^a					
	400nm	410nm	430nm	450nm	480nm	510nm
(18) ^b	0.570	0.600	0.594	0.296	0.119	0.083
(15)	0.565	0.612	0.584	0.308	0.120	0.081
(10)	0.557	0.595	0.553	0.339	0.156	0.085
(7.5)	0.545	0.577	0.530	0.349	0.175	0.091
(5)	0.538	0.567	0.514	0.359	0.190	0.095
(2.5)	0.525	0.548	0.492	0.358	0.196	0.098
(1)	0.511	0.528	0.476	0.366	0.204	0.104
1.35	0.495	0.504	0.467	0.379	0.214	0.113
1.70	0.473	0.481	0.461	0.398	0.238	0.133
2.30	0.460	0.466	0.456	0.405	0.244	0.140
2.85	0.455	0.460	0.453	0.402	0.243	0.137
3.07	0.455	0.462	0.452	0.405	0.247	0.145
4.17	0.456	0.463	0.458	0.425	0.332	0.246
4.30	0.458	0.469	0.466	0.440	0.386	0.311
4.94	0.459	0.471	0.467	0.455	0.454	0.408
5.39	0.465	0.478	0.477	0.481	0.521	0.498
6.03	0.466	0.484	0.488	0.500	0.560	0.545
6.91	0.469	0.493	0.510	0.531	0.590	0.584
6.97	0.465	0.489	0.524	0.538	0.601	0.590
7.20	0.468	0.498	0.522	0.543	0.595	0.587

^b Los valores entre paréntesis indican mililitros de $HClO_4$ del 60 % /25 ml.

^a Valores de absorbancia relativos

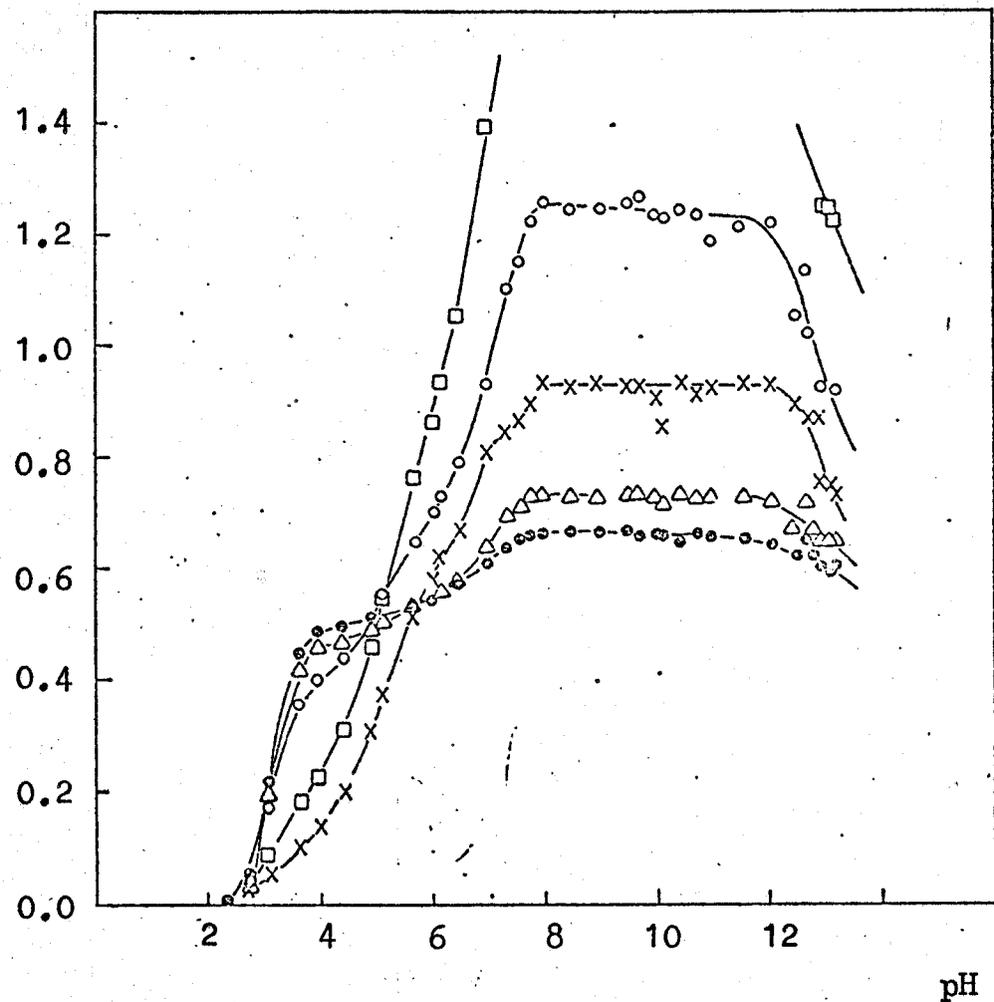


Figura 4

Curvas absorbancia-pH aparente en DMF al 20 % V/V. Absorbancia a (□) 480 nm; (○) 450 nm; (×) 510 nm; (Δ) 430 nm y (●) 410 nm. C_{Co} : 6,75 ppm. C_R : 2,5 ml BMPH al 0,2 % en DMF/25 ml.

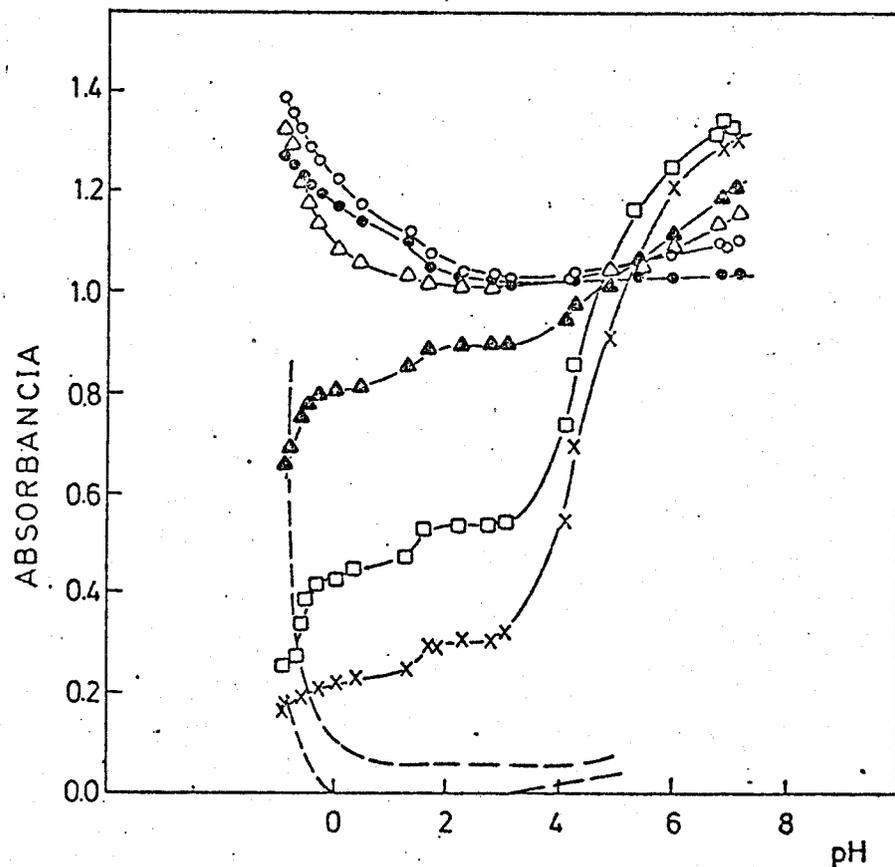


Figura 5

Curvas absorbancia-pH (pH inicial entre 7,5 y 9,5). Absorbancia a (□) 480 nm; (×) 510 nm; (Δ) 430 nm; (▲) 450 nm; (○) 410 nm y (●) 400 nm. C_{Co} : 13,5 ppm. C_R : 2,5 ml de BMPH al 0,2 % en DMF/25 ml.

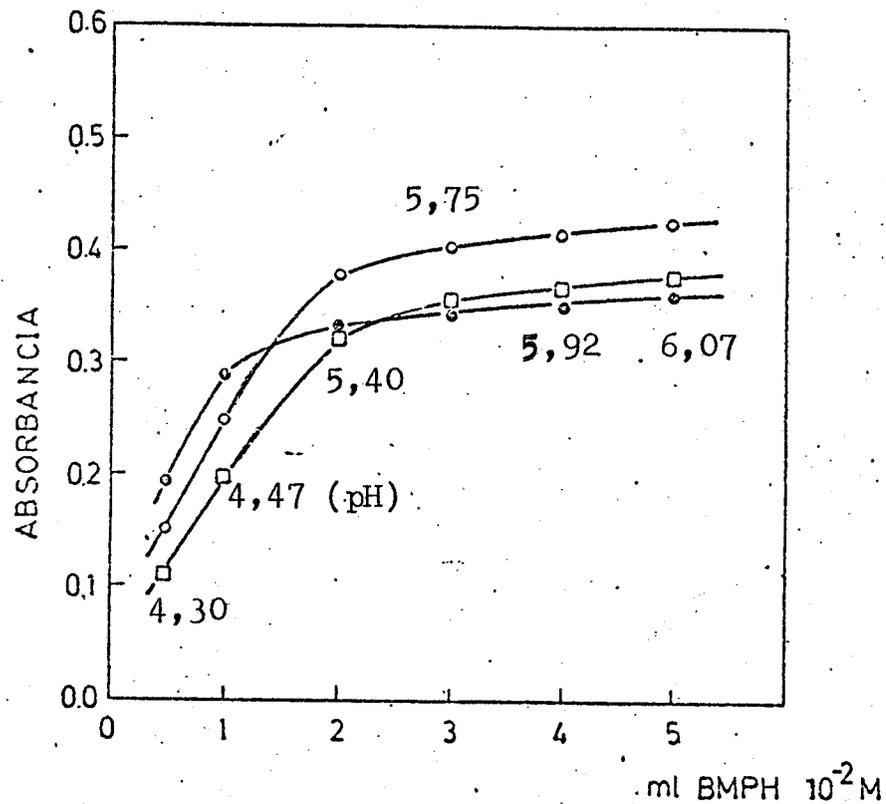


Figura 6

Efecto de la cantidad de reactivo sobre las medidas de absorbancia, a diferentes valores de pH

$C_{Co} = 3,36$ ppm (DMF 20 %).

Absorbancia a (o) 450 nm; (o) 480 nm; y () 500 nm.

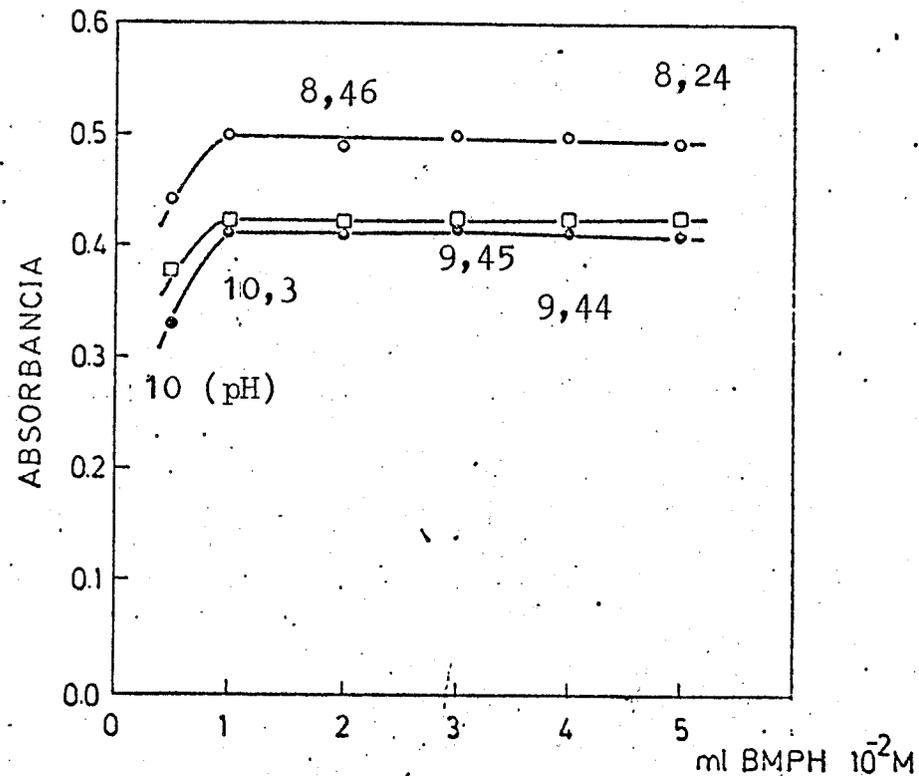


Figura 7

Efecto de la cantidad de reactivo sobre las medidas de absorbancia, a diferentes valores de pH.

$C_{Co} = 3,36$ ppm (20 % DMF)

Absorbancia a (o) 450 nm; (o) 480 nm; y () 500 nm.

experiencias con objeto de comprobar si la coloración anaranjada-rojiza podía ser desarrollada a valores más bajos de pH, aumentando para ello la cantidad de reactivo utilizada en el desarrollo de la coloración, obteniéndose resultados negativos como puede observarse echando una ojeada a la Figura 6, en la que se recogen los resultados de tales experiencias. A un valor de pH igual a 6,07, 5 ml de BMPH 10^{-2} M no conseguían la absorbancia máxima alcanzable, mientras que en una solución tamponada con acetato amónico (y con un 20 % de etanol en volumen) basta un exceso de tres veces reactivo a cobalto, para lograr el desarrollo completo del color. Si se pretende desarrollar la coloración a pH 10, en ausencia de una solución tampón apropiada, es necesario al menos 1 ml de BMPH 10^{-2} M, tal como se observa en la Figura 7.

Por todo lo visto, y con miras a la puesta a punto de un método espectrofotométrico de análisis para la determinación de trazas de cobalto, basado en la medición de la absorbancia debida a la coloración anaranjada-rojiza, resulta conveniente realizar la determinación a un valor de pH comprendido entre 8 y 10.5.

III.4. ELECCIÓN DEL SOLVENTE

Se ha comprobado que la absortividad molar del complejo de cobalto depende del solvente empleado en el desarrollo de la coloración. En orden a examinar este efecto se registraron los espectros del complejo en distintos solventes miscibles con agua. Los resultados obtenidos al desarrollar la coloración en presencia de tampón acetato amónico se encuentran recogidos en la Tabla 4, y representados en la Figura 8. La razón de la variación de la absortividad molar con el cambio en la constante dieléctrica del medio no se comprende claramente, y

quizás pueda atribuirse a las características solvatantes de los solventes ensayados.

Aunque la absortividad molar es mayor en solventes tales como la dimetilformamida, etanol, metanol y dioxano, se observa en estos solventes un lento decrecimiento de la absorbancia con el tiempo. El porcentaje de disminución de absorbancia, medido en cada caso a la longitud de onda del máximo de absorción, resulto ser de un 14, 8.2, 8.6, y 11 % para la dimetilformamida, etanol, metanol y dioxano, respectivamente. En agua destilada (con un 20 % de dimetilformamida) las muestras eran estables durante 24 horas al menos.

Como indicamos en la introducción de este capítulo es necesaria una cierta cantidad de solvente orgánico miscible con el agua, en orden a evitar la precipitación del reactivo en el medio de reacción, cuando se emplea el reactivo en concentraciones elevadas en el desarrollo del color. La dimetilformamida resultó ser el mejor solvente de los ensayados, en el cumplimiento de esta misión. El etanol, menos caro y menos tóxico resulta menos adecuado. Cuando se emplean 2,5 ml de BMPH al 0,2 % en etanol para desarrollar la coloración, se observa la precipitación del reactivo por encima de pH 4. Con 5 ml de BMPH al 0,2 % en etanol (20 % de etanol en el medio), las muestras precipitan a un pH próximo a 7. En un medio que contiene un 10 % de etanol más un 10 % de dimetilformamida (en volumen) la absorbancia de las muestras se estabiliza solo muy lentamente. Sin embargo, en un medio acuoso que contiene un 20 % de dimetilformamida en volumen, puede emplearse en el desarrollo de la coloración 5 ml de BMPH al 0,1 %, y soluciones aún más concentradas de reactivo, sin que se observe precipitación alguna.

El efecto que producen diversas cantidades de dimetilformamida y etanol sobre las absorbancias de las muestras se encuentra recogido en la Tabla 5. Puede concluirse de la observación de dichos datos experimentales, que la proporción de dimetilformamida empleada no es crítica. No obstante, y con miras a evitar la precipitación de sales en el medio, debe elegirse una cantidad de dimetilformamida mínima compatible con el desa

TABLA 4
INFLUENCIA DEL DISOLVENTE EN EL DESARROLLO DEL
COMPLEJO Co-BMPH A pH 7.

Disolvente	(%)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (l. mol ⁻¹ . cm ⁻¹)
Agua	90	475	7900
Dimetilformamida	94	500	10000
Etanol	84	485	11000
Metanol	84	485	11200
Dioxano	78	495	10200

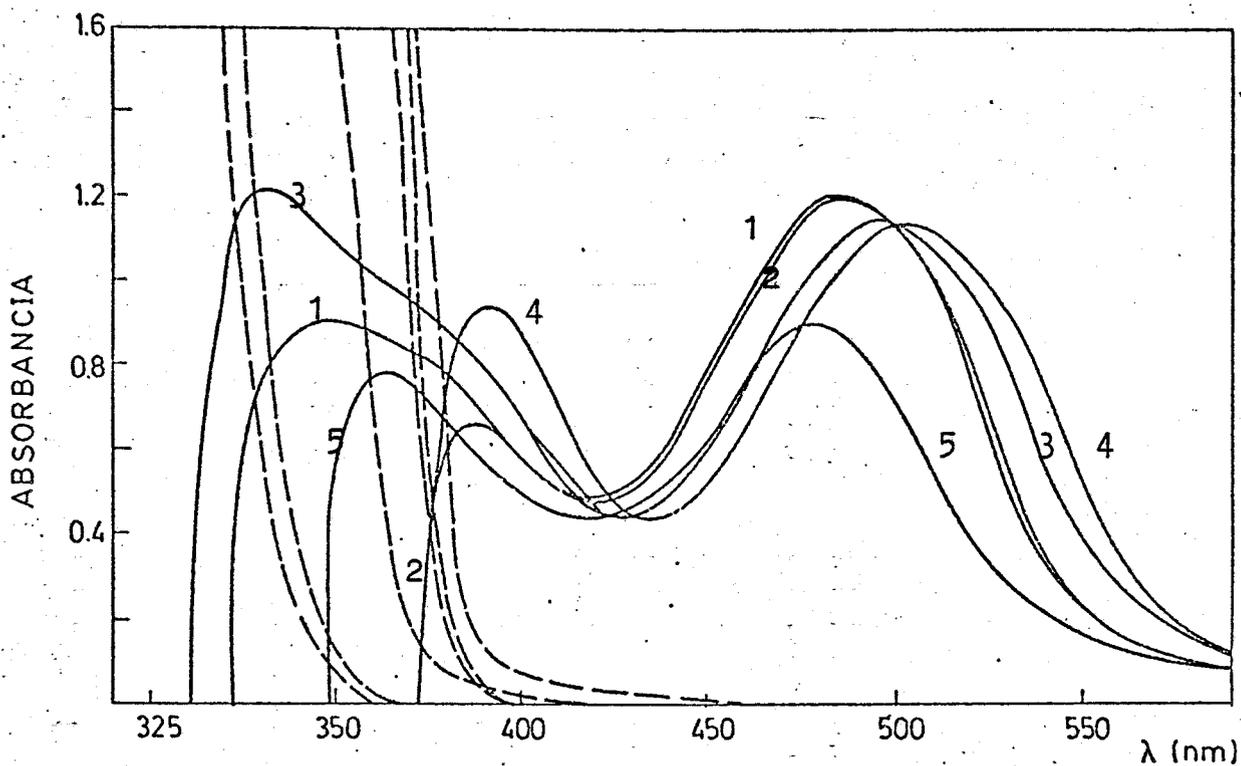


Figura 8

Espectro de absorción del sistema Co-BMPH en distintos solventes (5 ml de $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COO}$ 1 M/ 25 ml). 1, MeOH; 2, EtOH; 3, dioxano; 4, DMF; y ⁴5, ³DMF + H_2O .

TABLA 5
EFECTO DE CANTIDADES VARIABLES DE ETANOL
Y DE DIMETILFORMAMIDA

DMF (%)	Absorbancias		EtOH (%)	Absorbancias	
	430nm	480nm		430nm	480nm
20	0.331	0.592	10	0.345	0.627
30	0.328	0.610	20	0.333	0.625
40	0.319	0.614	30	0.324	0.630
50	0.299	0.600	40	0.307	0.618

TABLA 6
ESTABILIDAD DEL COMPLEJO DE COBALTO A
pH 9.4 (A) y 7.9 (B)

t	A b s o r b a n c i a s					
	(A)			(B)		
	420nm	480nm	520nm	420nm	480nm	520nm
30'	0.300	0.581	0.290	0.305	0.610	0.305
40'	0.304	0.584	0.294	0.306	0.611	0.308
65'	0.300	0.578	0.293	0.309	0.608	0.309
110'	0.303	0.581	0.294	0.305	0.605	0.310
1 día	-	-	-	0.290	0.561	0.279
10'	0.306	0.606	0.301	0.300	0.595	0.295
20'	0.306	0.603	0.301	0.301	0.594	0.294
55'	0.308	0.605	0.304	0.301	0.596	0.297
100'	0.308	0.607	0.303	0.312	0.603	0.303
195'	0.305	0.602	0.302	0.303	0.596	0.298
270'	0.314	0.613	0.310	0.301	0.597	0.299
1 día	-	-	-	0.308	0.587	0.294
3 días	-	-	-	0.397	0.587	0.294

En el primer caso se diluyen las muestras inmediatamente. En el segundo se dejan en reposo unos 10 minutos antes de diluir.

prollo de la coloración, por lo que en lo que se sigue utiliza^{re}mos siempre que trabajemos con un gran exceso de reactivo un 20 % de dimetilformamida en el medio de reacción.

III.4. ESTABILIDAD

No se produce cambio alguno en la absorbancia del complejo naranja medido a pH 8.0 y 9.4 (Tabla 6) -dentro del límite de los errores experimentales- durante varios días; por lo tanto no se necesita tomar precauciones especiales en cuanto al tiempo de medida de las absorbancias de las muestras. Las muestras se dejaron en reposo unos diez minutos tras la adición de reactivo e hidróxido de sodio diluido con anterioridad a su dilución con agua destilada hasta la señal de enrase.

III.5. EFEECTO DEL TIEMPO DE MEZCLA DE LOS REACTIVOS

La coloración se desarrolla inmediatamente una vez mezclados los reactivos, pero se observa que en estos casos la absorbancia de las muestras disminuye ligeramente con el tiempo. Por esta razón resulta conveniente dejar en reposo unos minutos las muestras antes de proceder a su dilución con agua destilada hasta la señal de enrase.

III.6. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Se analizaron soluciones que contenían 4,45 ppm de cobalto, según el procedimiento recomendado (20 % de dimetilformamida, pH 8-10) pero con la excepción de que se añadieron cantidades de BMPH crecientes. En soluciones tamponadas, se consigue

una absorbancia constante con una relación Co: BMPH de 1: 4. El límite máximo de concentración de reactivo utilizable viene dado por su solubilidad en el medio de reacción, puesto que las medidas se efectúan a 480 nm, en donde la absorbancia del reactivo es despreciable. Para propósitos generales hemos empleado un exceso de unas 20 veces reactivo a ión metálico.

III. ESTEQUIOMETRÍA DEL QUELATO

Se ha calculado la estequiometría del complejo de cobalto a dos valores de pH, mediante los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar. En todos los casos la concentración de etanol se mantuvo constante en el medio e igual a un 22 % en volumen.

El método de las variaciones continuas se aplicó a una serie de soluciones en las que la concentración total de reactivos (Co + BMPH) se mantuvo constante e igual a $2,52 \times 10^{-4}$ M, pero se varió la fracción de las molaridades de los componentes. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Tablas 8 y 10, y representados gráficamente en las Figuras 9 y 11.

El método de la razón molar en un medio de pH 7 (tampón acetato amónico) y pH 10 (tampón ácido bórico/NaOH) se aplicó a una serie de soluciones que contenían una concentración total de cobalto igual a 10,8 y 5,4 ppm, y cantidades variables de BMPH. Los resultados obtenidos en este caso se encuentran recogidos en las Tablas 9 y 11, y aparecen representados en las Figuras 10 y 12. Asimismo, en la Figura 13 se recogen los espectros de las muestras cuya relación molar reactivo a cobalto es de 1 es a 4, a los valores de pH 7 y 9,25, registrados frente a agua destilada.

Ambos métodos indican una relación 2 es a 1 ligando a ión metálico tanto en medio tamponado con acetato amónico como en medio bórico/hidróxido de sodio (pH 10). Esta relación se anticipaba lógicamente en base a la presencia de tres átomos de

nitrógenos básicos en la molécula de BMPH: el átomo de nitrógeno del núcleo de piridina, el átomo de nitrógeno distante de la cadena lateral de la hidrazona (N azometínico) y el átomo de nitrógeno del grupo oximino.

La constante de formación del complejo anaranjado-rojizo es demasiado elevada como para poder calcularse por el método de Harvey y Manning (32). Si se añade AEDT (16000 ppm) después de que se produzca la complejación del cobalto por la BMPH (Co / BMPH 1: 20) no se observa interferencia alguna en el desarrollo de la coloración.

El quelato naranja-rojizo no es extraíble en solventes orgánicos tales como cloroformo o benceno, incluso en presencia de perclorato de sodio en el seno de la reacción, por lo que indudablemente deber poseer carga.

TABLA 7
CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO A
pH 8.6 ($H_3BO_3/NaOH$)

L:Co	Absorbancia		
	430nm	480nm	510nm
0.5	0.135	0.217	0.179
1.0	0.250	0.447	0.370
1.5	0.364	0.663	0.548
2.0	0.465	0.908	0.737
2.5	0.472	0.963	0.775
3.0	0.477	0.974	0.782
4.0	0.495	0.988	0.796
30.0	0.494	0.989	0.793
45.0	0.496	0.990	0.799

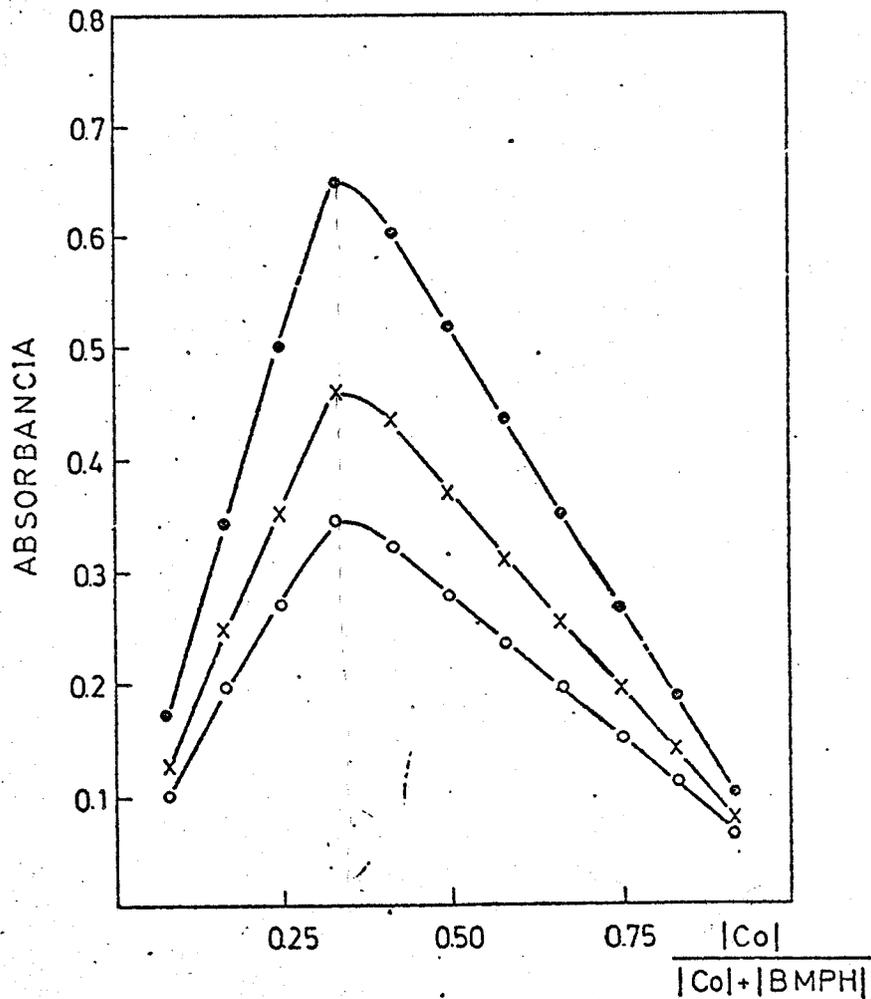


Figura 9

Método de las variaciones continuas para el complejo Co-BMPH en tampón acetato amónico (5 ml 1M/25 ml) y en un 20 % de etanol en volumen. $C_{Co} + C_{BMPH} = 2,52 \times 10^{-4}$ M. Absorbancia a (●) 490 nm; (x) 450 nm; y (o) 420 nm.

TABLA 8

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO DE COBALTO
(Método de las variaciones continuas)

x	Absorbancia				
	390nm	420nm	450nm	490nm	510nm
0.08	0.136	0.101	0.126	0.174	0.147
0.17	0.256	0.197	0.248	0.346	0.291
0.25	0.344	0.269	0.352	0.500	0.418
0.33	0.428	0.344	0.458	0.647	0.536
0.42	0.383	0.322	0.435	0.603	0.506
0.50	0.337	0.278	0.368	0.519	0.432
0.58	0.290	0.235	0.314	0.438	0.370
0.67	0.239	0.196	0.254	0.351	0.301
0.75	0.186	0.151	0.195	0.269	0.228
0.83	0.141	0.114	0.142	0.188	0.160
0.92	0.075	0.064	0.080	0.104	0.091

TABLA 9

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO DE COBALTO
(Método de la razón molar)

L:Co	Absorbancia					
	400nm	450nm	490nm	510nm	520nm	540nm
0.48	0.212	0.242	0.338	0.250	0.174	0.075
0.60	0.263	0.287	0.422	0.305	0.212	0.099
1.00	0.407	0.580	0.670	0.462	0.309	0.143
1.50	0.618	0.860	1.020	0.730	0.483	0.212
2.00	0.790	1.110	1.310	0.880	0.600	0.262
2.50	0.850	1.110	1.320	0.940	0.635	0.280
3.00	0.880	1.150	1.360	0.950	0.652	0.287
4.00	0.895	1.110	1.350	0.960	0.650	0.285

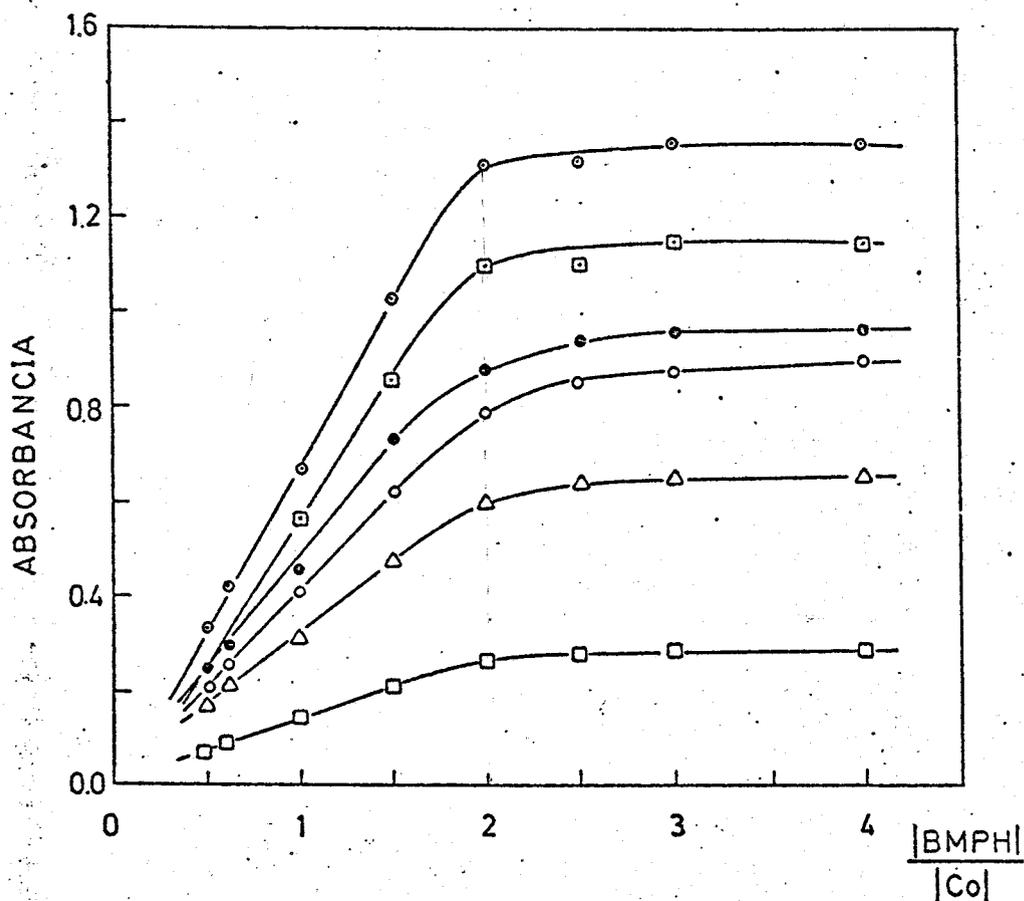


Figura 10

Método de la razón molar en tampón acetato amónico.
 C_{Co} : 10,8 ppm. Absorbancia a \odot 490 nm; \square 450 nm;
 \bullet 510 nm; \circ 400 nm; Δ 520 nm; y \square 540 nm.

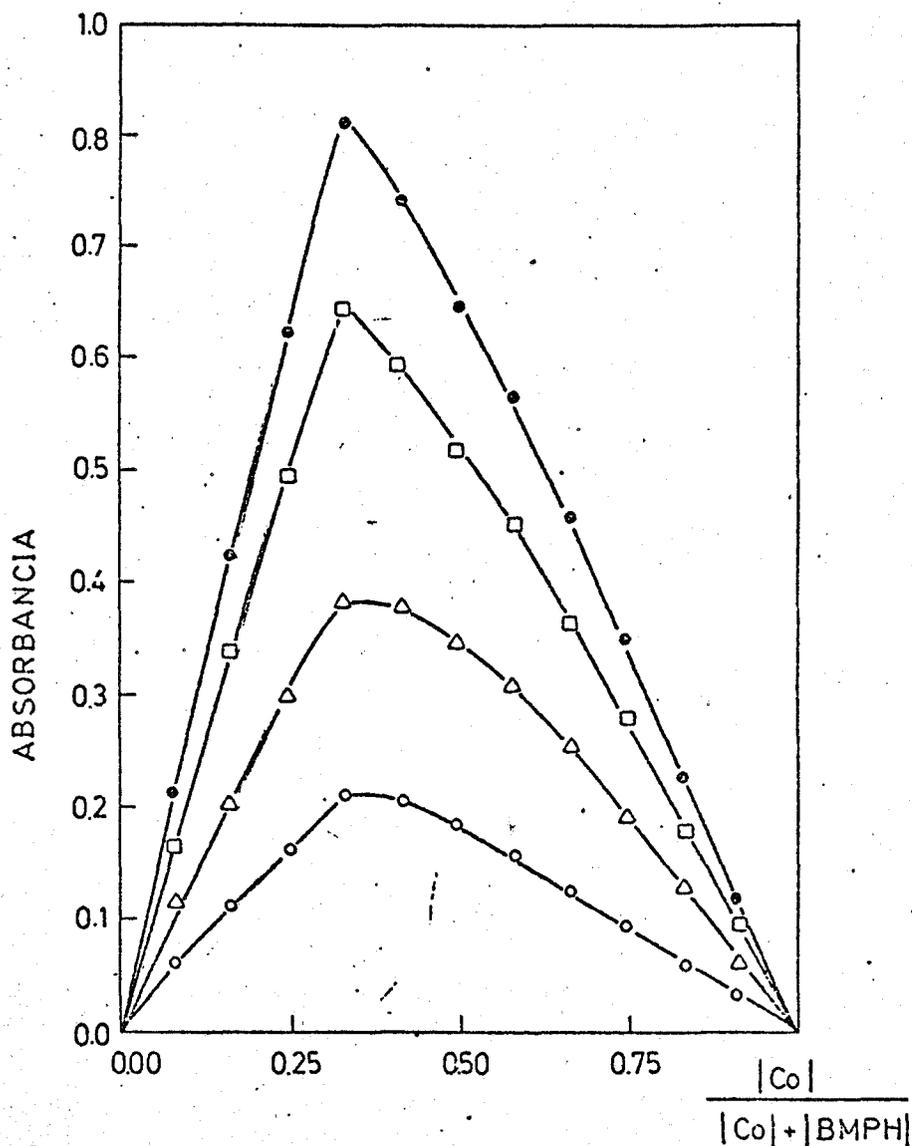


Figura 11

Método de las variaciones continuas a pH 10 (bórico/NaOH). Absorbancia a: (•) 490 nm; (□) 510 nm; (Δ) 410 nm; y (○) 540 nm.

TABLA 10
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO
DE COBALTO A pH 10
 (Método de las variaciones continuas)

x	Absorbancia			
	410nm	490nm	510nm	540nm
0.08	0.114	0.215	0.164	0.057
0.17	0.200	0.426	0.339	0.110
0.25	0.301	0.624	0.495	0.161
0.33	0.383	0.810	0.641	0.209
0.42	0.377	0.741	0.592	0.203
0.50	0.344	0.648	0.520	0.182
0.58	0.307	0.563	0.451	0.154
0.67	0.251	0.457	0.364	0.124
0.75	0.186	0.350	0.276	0.090
0.83	0.126	0.226	0.122	0.058
0.92	0.064	0.114	0.058	0.031

TABLA 11
 ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO
 DE COBALTO A pH 10
 (Método de la razón molar)

L:Co	Absorbancia			
	410nm	480nm	500nm	510nm
0.25	0.050	0.097	0.082	0.075
0.50	0.102	0.199	0.180	0.164
0.75	0.155	0.275	0.258	0.252
1.00	0.211	0.407	0.367	0.330
1.25	0.262	0.530	0.490	0.441
1.50	0.310	0.610	0.555	0.500
1.75	0.334	0.681	0.620	0.564
2.00	0.398	0.782	0.709	0.640
2.25	0.432	0.869	0.781	0.714
2.50	0.431	0.886	0.793	0.719
3.00	0.431	0.881	0.790	0.719
4.00	0.435	0.883	0.792	0.715

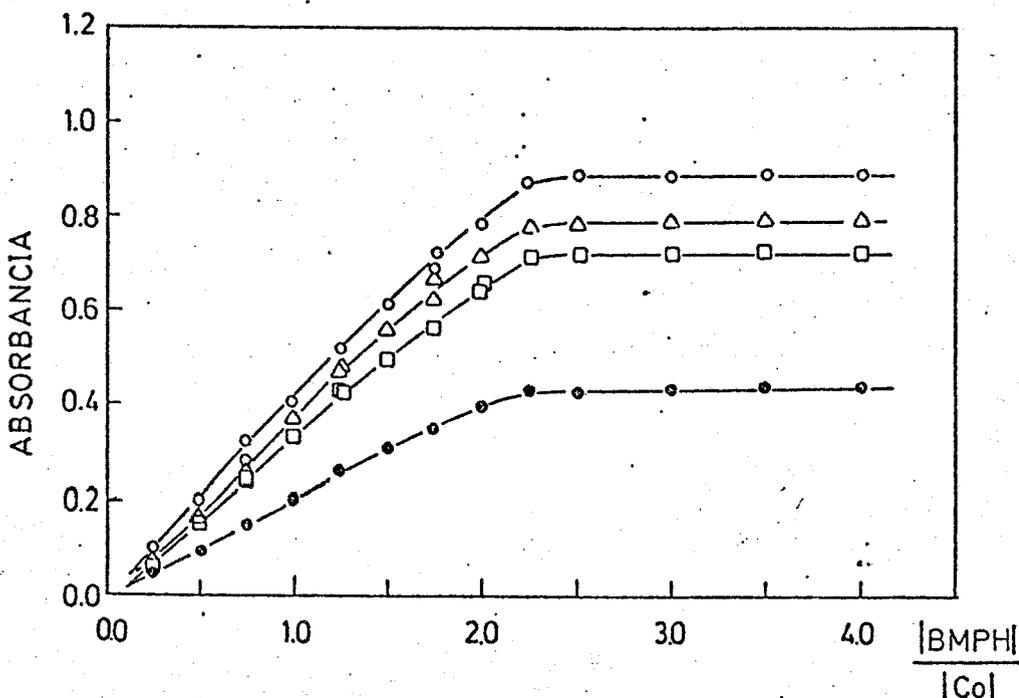


Figura 12

Método de la razón molar a pH 10 (tampón ácido bórico/NaOH).
 Absorbancia a: (o) 480 nm; (Δ) 500 nm; (□) 510 nm; y (●) 410 nm.
 C_{Co} : 5,4 ppm.

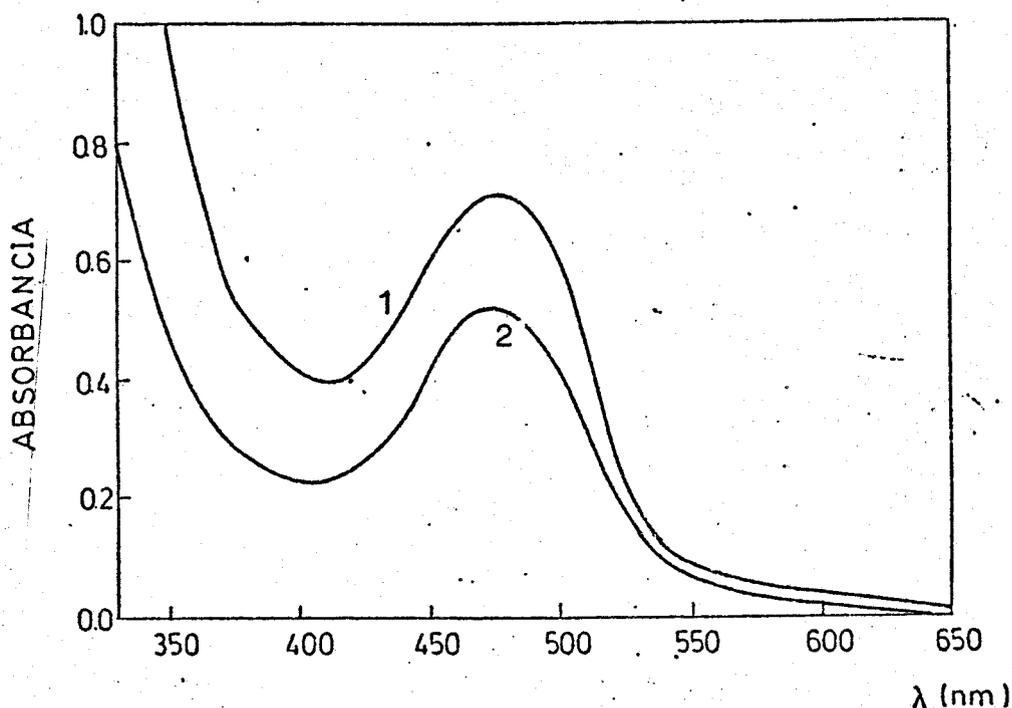


Figura 13

Espectros de absorción de las muestras correspondientes a una relación Co: BMPH de 1 es a 2, en el método de la razón molar, medidos frente a agua destilada. (1) C_{Co} : 10,8 ppm (tampón acetato amónico); y (2) C_{Co} : 5,4 ppm (tampón ácido bórico/NaOH).

III.9. PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO.

Visto cuanto antecede, proponemos el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de cobalto:

Técnica. La solución que contiene el ión Co(II), se pipetea a un matraz aforado de 25 ml (si es muy ácida se lleva previamente a un pH próximo a 7 mediante adición de una solución diluida de hidróxido de sodio), se añaden 2,5 ml de biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona (BMPH) al 0,2 % (m/V) en dimetilformamida, 2.5 ml de dimetilformamida, y 5ml de tampón ácido bórico/hidróxido de sodio de pH 8.6, enrasándose finalmente las muestras con agua destilada. Como hemos indicado previamente, antes de la adición del tampón se dejan en reposo las muestras durante unos diez minutos.

Se mide la absorbancia de las muestras a 480 nm, en cubetas de vidrio de 1.0 cm de paso de luz, frente a un blanco de agua destilada. Mediante el uso apropiado de una recta de calibrado, o de una ecuación empírica, se convierten los valores de absorbancias medidos en valores de concentración.

III.10. CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior, se preparan una serie de muestras en las que se varía la cantidad de cobalto. Los resultados obtenidos en la medida de las absorbancias se recogen en la Tabla 12, y aparecen representados en la gráfica 14, en donde puede apreciarse el cumplimiento de la ley de Beer entre 0,2 y 8 ppm de cobalto. El tratamiento por el método de los mínimos cuadrados del conjunto típico de resultados recogidos en la Tabla 12 conduce a la ecuación:

$$y = 0,154 x + 0,001$$

TABLA 12
LEY DE BEER PARA EL COMPLEJO
NARANJA Co-BMPH

ppm Co	Absorbancias	
	420nm	480nm
0.20	0.027	0.029
0.25	0.031	0.039
0.27	0.034	0.036
0.40	0.045	0.058
0.51	0.051	0.079
0.60	0.054	0.087
0.74	0.070	0.117
0.81	0.074	0.125
1.00	0.086	0.154
1.25	0.107	0.199
1.49	0.128	0.240
1.76	0.146	0.280
2.03	0.162	0.317
2.50	0.209	0.385
2.97	0.234	0.464
4.05	0.313	0.627
5.00	0.388	0.770
5.94	0.457	0.930
7.02	0.531	1.071

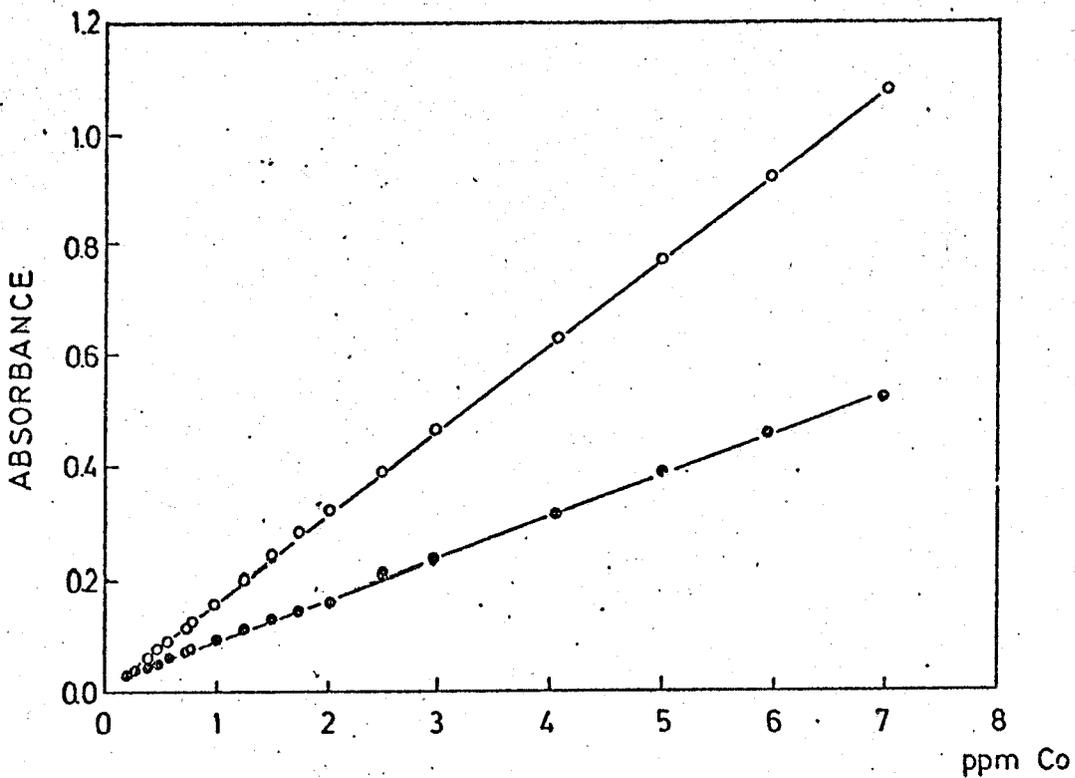
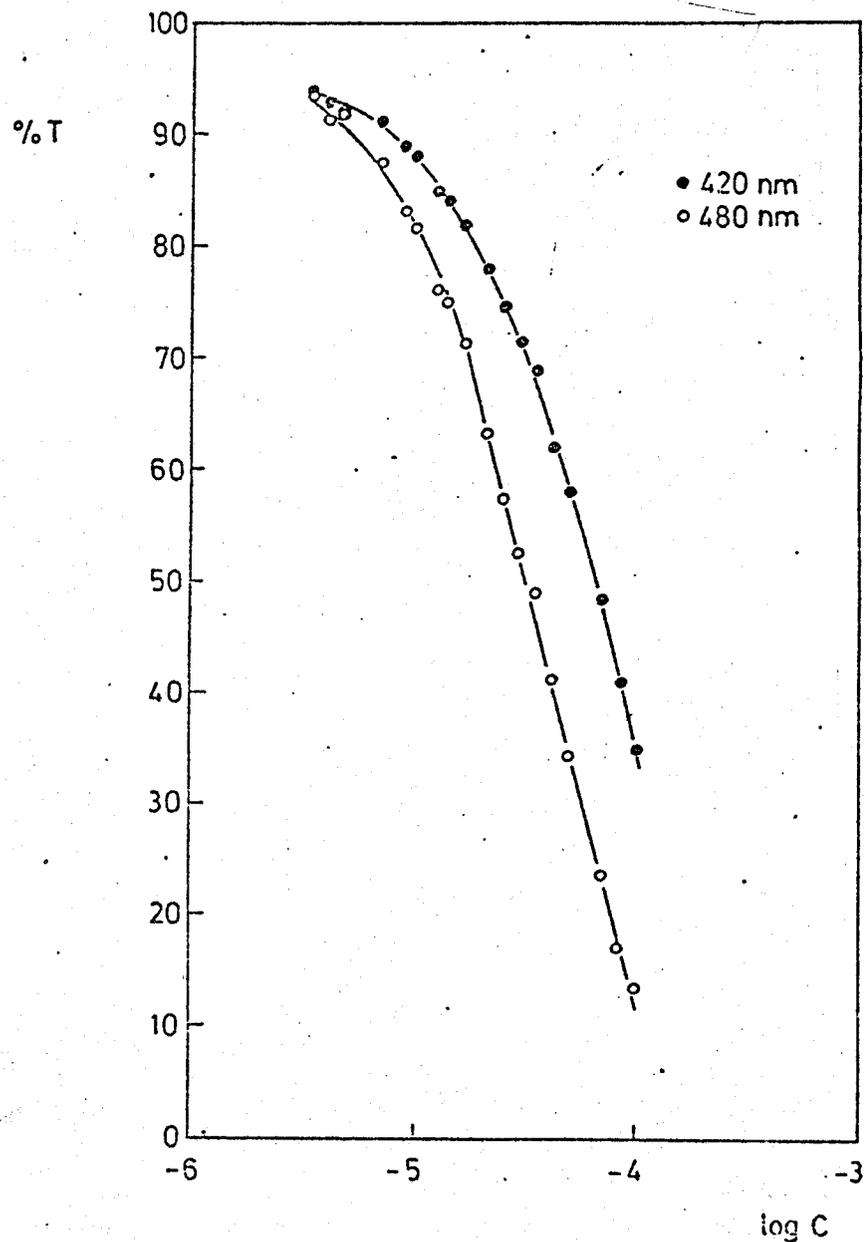


Figura 14. Ley de Beer. Absorbancia a (o) 480 nm y (o) 420 nm.

Figura 15. Gráfico de Ringbom.



para la recta de calibrado, con un coeficiente de correlación igual a 0,9998, donde y es la absorbancia de la solución que contiene x ppm de cobalto. El contenido de cobalto puede expresarse como:

$$x = 6,494 y - 0,006$$

Considerando que la recta pasa por el origen de coordenadas y teniendo en cuenta que $A = C l c$, se hace:

$$C = \frac{b x}{l c}$$

en donde x es la concentración en ppm de cobalto; c , la concentración de cobalto en iones-gramo por litro; l , el paso de luz de la cubeta (1-cm en este caso); y b , la pendiente de la recta de calibrado. El coeficiente de absorptividad molar resultante es de $9075 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a 480 nm, y a pH 8.6 ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$). Este valor es comparable a los obtenidos con otros quelato-complejos formados entre bases de Schiff derivadas de la biacetilmonoxima y el ión cobalto(II), tal como puede comprobarse en la Tabla 13.

La sensibilidad de la reacción expresada como la pendiente de la porción lineal de la curva de calibración es de 0,0062 unidades de absorbancia/ μg de cobalto en la solución final.

El rango óptimo de trabajo, o sea la zona de trabajo, en la que puede esperarse que el error sea mínimo, evaluado a partir del tramo recto del gráfico de Ringbom (Figura 15), está comprendido entre 0,6 y 8 ppm de cobalto.

La reproducibilidad del procedimiento se calculó midiendo la absorbancia de series de muestras preparadas el mismo día, de la misma manera, con las mismas soluciones y pipetas. Las concentraciones de cobalto se eligieron de tal manera que representaran cuatro valores incluidos en el rango óptimo de concentraciones, y otros dos valores, situados por debajo de él. El extremo superior del rango óptimo de trabajo se descartó, debido a su menor relación BMPH/Co. Los resultados obtenidos,

BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE LA BIACETILMONOXIMA
UTILIZADAS EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE COBALTO

Compuesto	max	ϵ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH optimo	Ley de Beer	Refer.
Biacetilmonoxima	336		8,75	$0,4-14 \times 10^{-5} \text{M}$	(33)
Biacetilmonoxima semicarbazona	330	6300	7,5-9,8	1-8 ppm	(34)
Biacetilmonoxima tiosemicarbazona	325	4900	5,0	1-7 ppm	(35)
Biacetilmonoxima 4-fenil 3-tiosemicarbazona	345	17700	3,8-8,0		(36)
Biacetilmonoxima p-nitro fenilhidrazona	520		alc.	0,25-5 ppm	(37)
Biacetilmonoxima p-nitro fenilhidrazona + etilen diamina	520		alc.		(38)
Biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona	430	3700	0,5 M HClO_4	0,81-15 ppm	(15)
Biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona	480	9075	8-11	0,25-8 ppm	Este trabajo

PRECISION DE LOS RESULTADOS

Co (ppm)	Rango de Absorbancia	Absorbancia media	Desviación estandar	Desv. Est. Rel. (%)	Error (%) P=0,05	
0,50	0,062-0,055	0,0577	$2,1 \times 10^{-3}$	3,64	3,37	(430 nm)
	0,086-0,078	0,0810	$2,8 \times 10^{-3}$	3,33	3,20	(480 nm)
	0,070-0,064	0,0656	$2,1 \times 10^{-3}$	3,20	2,96	(510 nm)
1,01	0,095-0,088	0,0919	$2,3 \times 10^{-3}$	2,50	2,31	(430 nm)
	0,164-0,152	0,1590	$4,2 \times 10^{-3}$	2,64	2,44	(480 nm)
	0,136-0,126	0,1310	$3,2 \times 10^{-3}$	2,44	2,26	(510 nm)
2,02	0,188-0,181	0,1831	$2,4 \times 10^{-3}$	1,31	1,21	(430 nm)
	0,332-0,322	0,3270	$3,5 \times 10^{-3}$	1,07	0,99	(480 nm)
	0,271-0,263	0,2666	$3,1 \times 10^{-3}$	1,16	1,07	(510 nm)
4,04	0,360-0,337	0,3464	$8,1 \times 10^{-3}$	2,34	2,16	(430 nm)
	0,613-0,635	0,6450	$5,9 \times 10^{-3}$	0,91	0,85	(480 nm)
	0,532-0,522	0,5293	$3,7 \times 10^{-3}$	0,70	0,65	(510 nm)
6,46	0,496-0,513	0,5058	$6,0 \times 10^{-3}$	1,18	1,10	(430 nm)
	0,985-1,030	1,0130	$1,68 \times 10^{-2}$	1,66	1,53	(480 nm)
	0,800-0,828	0,8153	$1,07 \times 10^{-2}$	1,31	1,21	(510 nm)

junto con el tratamiento estadístico de los datos se encuentran recogidos en la Tabla 14. Las medidas obtenidas demuestran que las concentraciones comprendidas entre 0,5 y 6 ppm se encuentran dentro del rango útil de trabajo del método, aunque la precisión lograda con 0.5 ppm es más pobre, y quizás 1 ppm es un límite más realista para el trabajo de rutina ($s_r < 3\%$). En cualquier caso, puede acudir al método estándar de adición para calcular concentraciones de cobalto menores de 1 ppm.

Los resultados obtenidos en el estudio de la variabilidad del método (Tabla 15) indican que el procedimiento recomendado origina absorbancias ligeramente diferentes de unos días a otros, trabajando con diferentes soluciones, pipetas, remesas de reactivos y aparatos. No obstante, la contribución a la precisión de los resultados fue inapreciable, y en todos los casos las rectas de calibrado obtenidas pasaban a través del origen de coordenadas, dentro de los límites del error experimental. Con objeto de obtener la mayor exactitud, las medidas de calibración deben de efectuarse inmediatamente antes del análisis de las muestras.

Se ha realizado un estudio análogo, en un medio de pH 10 (amoníaco/cloruro amónico). En tal medio de pH, las características fotométricas del complejo naranja de cobalto son análogas a las mostradas a pH 8.6 (tampón $H_3BO_3/NaOH$) (Tabla 16), aunque la sensibilidad de la reacción es más baja, y la reproducibilidad de las medidas es mayor a 530 nm, que a las otras dos longitudes de onda (430 y 480 nm) a las que se han efectuado las medidas.

TABLA 15

ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD EN
MEDIO BORICO-NaOH (pH 8,6)

Co ppm	A b s o r b a n c i a s a 480 nm			
0,50	0,079 ^a	- ^b	0.084 ^c	0.081 ^d
1,01	0,154	0.152	0.161	0.157
2,02	0,321	0,312	0,328	0,316
3,03	-	0,494	-	-
4,04	0,639	0,636	0,651	0,628
5,06	-	0,793	-	-
6,07	0,961	0,943	0,955	0,931

TABLA 16

ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD ENTRE DIAS
EN MEDIO AMONIACAL ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; pH 10)

Longitud de onda	A b s o r b a n c i a s				Co ppm
430 (nm)	0,131	0,169	0,110	0,145	1,01
	0,210	0,230	0,184	0,222	2,02
	0,288	0,312	0,271	0,300	3,03
	0,347	0,368	0,357	0,378	4,04
	0,429	0,461	0,437	0,456	5,05
	0,508	0,516	0,504	0,545	6,07
	0,659	0,664	0,663	0,703	8,09
480 (nm)	0,191	0,177	0,159	0,190	1,01
	0,334	0,325	0,332	0,363	2,02
	0,490	0,470	0,503	0,537	3,03
	0,641	0,617	0,675	0,709	4,04
	0,806	0,806	0,834	0,873	5,05
	0,974	0,961	0,976	1,064	6,07
	1,290	1,280	1,310	1,365	8,09
510 (nm)	0,145	0,143	0,129	0,154	1,01
	0,262	0,265	0,270	0,275	2,02
	0,392	0,394	0,407	0,410	3,03
	0,514	0,503	0,546	0,565	4,04
	0,652	0,659	0,676	0,703	5,05
	0,793	0,785	0,793	0,874	6,07
	1,056	1,048	1,070	1,108	8,09

III.11. INTERFERENCIAS

Se ha investigado el efecto que ejerce la presencia de sustancias extrañas en la determinación espectrofotométrica de cobalto, según el procedimiento recomendado, con los siguientes resultados:

Aniones

No interfieren:

1000 ppm de PO_4^{3-} , tiourea, $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Cl^- ,
 CH_3COO^- , F^- , Br^- , tartrato, citrato, $\text{SO}_4^{=}$,
 $\text{SO}_3^{=}$, NO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$, bicina.
 100 ppm de $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ y SCN^-

Interfieren:

10 ppm de NO_2^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$
 1 ppm de AEDT

Cationes

No interfieren:

100 ppm de iones alcalinos y alcalinotérreos, Zn(II),
 Cd(II), Pb(II), Bi(III), Al(III), Mo(VI), W(VI),
 y Tl(I).
 10 ppm de Hg(II), Mn(II) y Cr(III).
 2 ppm de Ni(II), Cu(II) y V(V).

Interfieren:

Fe(III) y (II), Ag(I), Au(III) y Pd(II).

De los ensayos cualitativos realizados con agentes enmascarantes se deducen las siguientes consecuencias: aparentemente, la bicina puede emplearse en la eliminación de la interferencia producida por grandes cantidades de níquel; el F^- puede emplearse en la eliminación de la interferencia debida al Fe(III), y mezclas de tiourea y fosfatos son eficaces en la eliminación de la interferencia debida a la presencia de hierro, manganeso y cobre; el $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ puede emplearse ventajosamente en la eliminación

de la interferencia producida por Ag(I) y Au(III) .

Como resulta lógico, un estudio más detallado de las interferencias que presenta el método debe de realizarse, a fin de proponer futuras aplicaciones de este método, y en este sentido van actualmente encaminados nuestros esfuerzos.

CONCLUSIONES

1. El ión Co(II) forma con la biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona (BMPH) en medio básico un complejo naranja, cargado, de estequiometría 1:2 cobalto a reactivo, que presenta un máximo de absorción a 480 nm, y que puede emplearse satisfactoriamente en la determinación espectrofotométrica de trazas de cobalto.
2. La coloración naranja se ha desarrollado a pH 8,6 (tampón $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$), en un medio que contiene un 20 % de dimetilformamida en volumen. La absorptividad molar del complejo es igual a $9075 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 480 nm. La ley de Beer se cumple entre 0,20 y 7 ppm, y la zona de mínimo error se encuentra situada entre 0,6 y 7 ppm.
3. La determinación espectrofotométrica de cobalto como Co(II)-BMPH presenta varias ventajas como para garantizar su uso:
 - a) El reactivo se sintetiza y se purifica fácilmente, obteniéndose un rendimiento superior al 90 %, y las materias primas empleadas en la síntesis del reactivo son razonablemente baratas.
 - b) La presencia de un exceso de reactivo en la solución final no produce interferencia alguna, puesto que el reactivo no absorbe a la longitud de onda a la que se efectúan las determinaciones, lo que representa una considerable ventaja sobre los ligandos del tipo nitrosoaftol.
 - c) La sencillez del procedimiento, esto es, las medidas pueden realizarse en soluciones acuosas, la estabilidad del color es excelente, el método es seguro, rápido, preciso, y no requiere el uso de aparatos caros o de reactivos químicos costosos.
4. Algunas limitaciones del método son evidentes, tales como:
 - a) La interferencia de elevadas cantidades de Fe, Cu, Ni, Cr y Mn, lo que obliga a un posterior estudio acerca de la eliminación de las interferencias con el uso de agentes enmascarantes apropiados, de cara a evaluar la utili-

- dad del procedimientos en futuras aplicaciones del método.
- b) Baja sensibilidad, aunque a este respecto conviene indicar que el método empleado en un análisis dado depende más del tipo y de la cantidad de elementos interferentes en la muestra, que de la sensibilidad y de la selectividad de la reacción coloreada.
5. Aunque no invocando, como es lógico, que el método propuesto sustituya a las determinaciones usuales de cobalto, las características aquí demostradas indican que no debe excluirse como técnica analítica.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Friess, y H. Getrost, "Organic Reagents for Trace Analysis", Merck, Darmstadt, 1977.
2. F.J. Welcher, "Organic Analytical Reagents", Van Nostrand, New York, 1947.
3. L.C. Thomas, y G.J. Chamberlin, "Colorimetric Chemical Analytical Methods", 9th ed., Wiley, New York, 1974.
4. IUPAC, "Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis", Butterworths, London, 1963.
5. Z. Marcenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood, New York, 1978.
6. G. Budevsky, "Foundations of Chemical Analysis", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1979.
7. Y. Kidani, "Atomic Absorption Spectrophotometric of Medicinal Drugs by Metal Complex Formation". Bunseki Kagaku (Japan Analyst) 30, S59 (1981).
8. F. Lions, y K.V. Martin, Sexadentate chelate compounds. J. Am. Chem. Soc. 80, 3858-3865 (1958).
9. A.J. Cameron, N.A. Gibson y R. Roper, Analytical possibilities of a series of new aromatic-type chelate compounds. Anal. Chim. Acta 29, 73-75 (1963).
10. S. Hutner, Estudio de la actividad farmacológica de algunas piridilhidrazonas, comunicación privada.
11. S. Hutner, comunicación privada.
12. M. Katyal, y Y. Dutt, Analytical applications of hydrazones. Talanta 22, 151-166 (1965).
13. R.B. Singh, B.S. Garg, y R.P. Singh, Oximes as spectrophotometric reagents: a review. Talanta 26, 425-444 (1979).
14. G.E.F. Lundell, The chemical analysis of thing as they are. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 221-225 (1933); C.A. Luchesi, The analytical approach: the analytical chemistry as problem solver. Int. Lab. 67-72 (1980).
15. A.G. Asuero, D. Rosales, y M.M. Rodriguez, Spectrophotometric determination of cobalt in hydrofining catalysts, alloys and salts with biacetylmonoxime 2-pyridylhydrazone. Analyst (London), en prensa.

16. A.G. Asuero, Schiff bases derived from biacetyl as analytical reagents: a review. *Microchem. J.*, 26, 527-558 (1981).
17. F. Bermejo, y A. Prieto, "Aplicaciones Analíticas del AEDT y Análogos", Departamento de Química Analítica, Santiago de Compostela, 1975.
18. F. Pino Pérez, y J.M. Cano, *Gravimetrías y Métodos Analíticos de Separación*", Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 1977.
19. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, y S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4^a ed., Ed. Nigar, Buenos Aires, 1967.
20. D.D. Ferrin, y B. Dempsey, *Buffer for pH and Metal Ion Control*", Chapman y Hall, London, 1974.
21. J.H. Yoe, y A.L. Jones, Colorimetric determination of iron with disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 111-115 (1944); A.S. Meyer y G.H. Ayres, The mole ratio method for spectrophotometric determination of complexes in solution. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 49-53 (1957).
22. P. Job, Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution et sur leur stabilité. *Ann. Chim. (Paris)* 9, 113-203 (1928).
23. W.C. Vosburgh, y G.R. Cooper, Complex ions. I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 437-442 (1941); R.K. Gould y W.C. Gosburgh, Complex ions III. A study of some complex ions in solution by means of the spectrophotometer. *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1630-1634 (1942).
24. A. Ringbom, Accuracy of colorimetric determination. *Z. Anal. Chem.*, 115, 335-343 (1939).
25. Y. Lacroix, "Analyse Chimique. Interpretation des Resultats par le Calcul Statistique", Masson et Cie, Paris, 1962.
26. Z. Holzbecher, L. Kabrt, y S. Cipra, Determination of sulphur dioxide air pollution 12. Photometric determination of sulphur dioxide air pollution. *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem. H* 11, 169-175 (1975).

27. E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed., Interscience, New York, 1959.
28. K. Eckslager, "Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis", Van Nostrand Reinhold, London, 1967.
29. R. Dean, y W.J. Dixon, Simplified statistics for small number of observations. *Anal. Chem.* 23, 636-638 (1951).
30. Z. Holzbecher, L. Kabrt, y V. Tomarek, The photometric determination of chlorine air pollution. *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem. H 11*, 161-167 (1976).
31. K.W. Dougan, y A.L. Wilson, The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst* 99, 413-430 (1974).
32. A.E. Harvey, y D.L. Manning, Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4488-4493 (1950).
33. C. Calzolari, y A. Donda, Diacetylmonoxime and -benzilmonoxime in the spectrophotometric determination of cobalt. *Ann. Chim. (Roma)* 44, 280-287 (1954).
34. M.P. Martinez, D.P. Bendito, y F. Pino, Estudio de las semi-carbazonas de la diacetilmonoxima y del picolinaldehido como reactivos analíticos. *Ann. Quim. (Madrid)* 69, 747-756 (1973).
35. D.P. Bendito, y F. Pino, Fotometría previo desarrollo de color entre compuestos orgánicos sintetizados "in situ" y cationes inorgánicos. *Inf. Quim. Anal. (Madrid)* 21, 31-47 (1967).
36. J.M. Cano, J.C. Jimenez, y F. Pino, The 4-phenyl-3-thiosemi carbazone of biacetylmonoxime as analytical reagent. Spectrophotometric determination of manganese. *Anal. Chim. Acta*, 75, 335-342 (1975).
37. G.S. Desmukh, V.D. Anand, y C.M. Pandey, Spectrophotometric determination of cobalt with cobaltone I (the p-nitro phenyl hydrazone of diacetylmonoxime). *Z. Anal. Chem.* 182, 170-177 (1961); A.G. Asuero, Analytical uses of phenylhydrazines and phenylhydrazones, *Microchem. J.* 24, 217-233 (1979).

38. R.M. Pearson, y H.J. Seim, Spectrophotometric determination of cobalt complexed with the p-nitrophenylhydrazone of biacetylmonoxime and ethylenediamine. Anal. Chem. 49, 580-582 (1979).
39. P.K. Dasgupta, L.G. Hanley, y P.W. West, Spectrophotometric determination of trace sulfate in water. Anal. Chem. 50, 1793-1795 (1978).
40. A.G. Asuero, y M.M. Rodriguez, Spectrophotometric determination of cobalt with biacetyl mono(2-pyridyl)hydrazone. Analyst (London) 105, 203-208 (1980).

INDICE

CAPITULO I

Introducción	1
--------------------	---

CAPITULO II

Métodos utilizados	7
II.1. Reactivos, disoluciones y aparatos empleados	8
II.1.1. Reactivos	8
II.1.2. Disoluciones empleadas	8
II.1.3. Aparatos	
II.2. Estudio de la naturaleza de las reacciones	
II.2.1. Espectros de absorción	11
II.2.2. Efecto del etanol y de la dimetilformamida	11
II.2.3. Estabilidad	11
II.2.4. Trazado de las curvas absorbancia-pH	11
II.2.5. Estequiometría	12
II.2.5.1. Método de la razón molar	13
II.2.5.2. Método de las variaciones continuas	13
II.3. Características fotométricas de los quelatos	15
II.3.1. Ley de Beer	15
II.3.2. Zona óptima de error. Gráfico de Ringbom.	15
II.3.3. Reproducibilidad. Estudio estadístico del método	15
II.3.4. Sensibilidad	16
II.3.5. Precisión	16
II.3.6. Rango de aplicación	17

II.3.7. Límite de detección	17
II.3.8. Estudio de las interferencias	17

CAPITULO III

Determinación espectrofotométrica de cobalto con biacetilmonoxima 2-piridilhidrazona.	19
III.1. Introducción	20
III.2. Espectro de absorción	21
III.3. Efecto del pH	25
III.4. Elección del solvente	31
III.5. Estabilidad	35
III.6. Efecto del tiempo de mezcla de los reactivos	35
III.7. Influencia de la cantidad de reactivo	35
III.8. Estequiometría del quelato	36
III.9. Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de cobalto	43
III.10. Características fotométricas ..	43
III.11. Interferencias	51
<u>CONCLUSIONES</u>	53
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	56
<u>INDICE</u>	61