

TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C. S. I. C., DE GRANADA

Aplicaciones analíticas del antragalol y de la antrapurpurina III.-Determinación espectrofotométrica de Th (IV) con antrapurpurina

por

F. Capitán y M. Román

Ars Pharm. VIII, 7-10 (1967)

En el presente trabajo, continuación de las aplicaciones analíticas de las Thihidroxiانtriquinonas, proponemos un nuevo método espectrofotométrico de determinación de Th (IV) con Antrapurpurina.

No hemos encontrado en la bibliografía antecedentes de la utilización de la Antrapurpurina para tal fin.

En un trabajo anterior (1), en el que estudiamos las aplicaciones analíticas cualitativas de la Antrapurpurina, demostramos la elevada sensibilidad cualitativa (1:2.000.000) de la reacción de la Antrapurpurina con el ión Th(IV), por lo que pensamos en la posibilidad de utilizar esta reacción para la determinación cuantitativa espectrofotométrica de este catión.

A continuación se resumen algunos de los resultados obtenidos en las numerosas experiencias que con tal fin se han realizado. Sólo se indican las experiencias en medio etanólico, ya que los resultados obtenidos cuando el medio es hidroalcohólico nos demostraron la imposibilidad de su utilización.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

REACTIVOS Y APARATOS EMPLEADOS

Disolución de Th (IV)

Se preparó a partir de $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck R. A. por dilución en agua bidestilada. Su exacta concentración en Th(IV), se determinó gravimétricamente, precipitándolo como hidróxido de torio y posterior calcinación para ser pesado como ThO_2 .

La solución resultó ser de una concentración Th(IV) de 8'7132 gr/litro (promedio de 3 determinaciones).

Las diferentes disoluciones empleadas se prepararon por diluciones sucesivas de la anterior.

Disolución de Reactivo.

Se empleó solución en alcohol etílico de Antrapurpurina, Michrome Edward Gurr, de concentración aproximada 0'61 gr/litro.

El alcohol etílico empleado fue DoesdeR de 99'5°.

Espectrofotometro

Modelo Beckman DU provisto de fotomultiplicador.

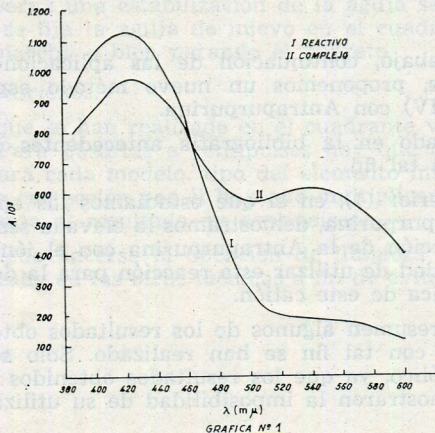
ESPECTRO DE ABSORCION DEL REACTIVO Y DEL COMPLEJO Th-ANTRAPURPURINA EN ETANOL

Se estableció en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 385 μ u y 600 μ u, tanto para el Reactivo como para el Complejo.

La disolución del Complejo contenía en un volumen final de 50 c.c. 17'43 ppm. de Th(IV), 4'7 c. c. de Reactivo al 0'61 gr/litro en etanol de 99'5°, siendo el diluyente etanol.

La disolución de Reactivo contenía 4'7 c.c. de Reactivo a la misma concentración y volumen final, en etanol de 99'5°.

Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica núm 1.



(R-111-67)

Del estudio de la anterior Gráfica núm. 1 se puede deducir:

1.º El Complejo presenta máximos de absorbancia a una longitud de onda de 422 μ u y 540 μ u respectivamente, y mínimo de absorbancia a 503 μ u.

2.º El Reactivo presenta máximo de absorbancia a una longitud de onda de 420 μ u.

3.º La máxima diferencia de absorbancia entre el Complejo y el Reactivo se da a 540 μ u, que es por lo tanto la longitud de onda más conveniente para las determinaciones espectrofotométricas subsiguientes.

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER
INFLUENCIA DEL TIEMPO Y DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO

Para conocer esta influencia se realizaron numerosas experiencias. En todas ellas se operó agregando sobre las disoluciones de Torio cantidades crecientes (volúmenes) de la disolución de Reactivo, y diluyendo hasta 50 c.c. con alcohol etílico de 99'5°.

Las absorbancias se midieron a una longitud de onda de 540 μ , frente a disoluciones conteniendo las mismas concentraciones de Reactivo.

En las Tablas núm. 1 y núm. 2 se indican dos de las numerosas experiencias realizadas.

TABLA núm. 1

A.10 ³					
Reactivo 10 c.c.					
Tiempo	7 ppm	10'5 ppm	14 ppm	17'43 ppm	20'9
45m	85	254	412	554	718
1h 15m	92	256	426	563	715
2h	87	256	414	564	724
5h	73	245	404	547	697

TABLA núm. 2

A.10 ³				
Reactivo 20 c.c.				
Tiempo	10'5 ppm	14 ppm	17'43 ppm	20'9 ppm
45m	147	294	478	642
1h 30m	140	306	488	635
2h 30m	155	305	490	656
3h 45m	132	308	475	640

Puede observarse que, al operar en medio alcohólico, por decrecer muy notablemente la sensibilidad espectrofotométrica, no se puede determinar, al ser las absorbancias correspondientes muy bajas, cantidades de Torio inferiores a 7 ppm.

Este hecho debe resaltarse ya que, contrariamente, la sensibilidad que comprobamos en el ensayo cualitativo en medio acuoso fue muy elevada ($Cl=1:2.10^6$).

Por otra parte, si bien la estabilidad del Complejo es aceptable hasta pasadas 2 horas desde su formación, influye muy notablemente la cantidad de reactivo agregado.

Hemos comprobado que a partir de la adición de 2 c.c. la ley de Lambert-Beer se cumple, pero la pendiente de la recta es sumamente distinta.

Por lo tanto para utilizar el método sería absolutamente necesario operar agregando una cantidad fija de Reactivo y utilizando esta misma cantidad como blanco para la determinación espectrofotométrica.

METODO

Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c. el volumen de la disolución neutra de Th(IV), necesaria para que su contenido en ión Th(IV) esté comprendido entre 7 y 21 ppm. Se le agregan 10 c.c. de la disolución de Reactivo al 0'61 gr/litro en etanol, y etanol hasta el enrase. Se deja en reposo durante 2 horas y se mide la absorción de la disolución a una λ de 540 μ .

La recta patrón se establece con disoluciones de Th(IV) de concentración comprendida entre 7 y 21 ppm. tratadas en forma idéntica a la muestra problema.

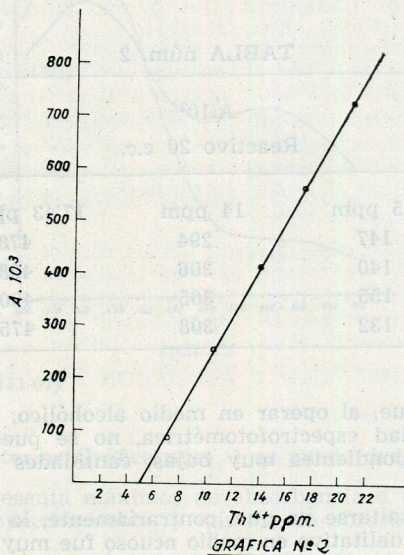
ERROR Y REPRODUCTIBILIDAD DEL METODO

ERROR.

Se estableció en las mismas condiciones anteriormente citadas en el Método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón, se utilizaron las absorbancias correspondientes, para un tiempo de 2 horas indicadas en la Tabla núm. 1, que daba para las siguientes concentraciones de Th(IV): 7, 10'5, 14, 17'43 y 20'9 ppm., absorbancias ($A \cdot 10^3$) de 87, 256, 414, 564 y 724 respectivamente.

En la Gráfica núm. 2 se han representado los valores anteriores.



(R-112-67)

En las mismas condiciones y según se indica en la siguiente Tabla núm. 3 los resultados obtenidos fueron:

TABLA núm. 3

Th ⁴⁺ puesto (ppm.)	Absorbancias obser. (A.10 ³)	Th ⁴⁺ hallado	Diferencia (ppm.)	% Error
7	80	6'8	0'20	2'85
8'71	160	8'5	0'21	2'41
10'5	240	10'2	0'30	2'90
14	422	14'3	0'30	2'14
17'43	550	17'1	0'33	1'89
20'9	700	20'4	0'50	2'39

De la anterior tabla núm. 3 puede deducirse que en el intervalo de concentraciones de 7 a 21 ppm., para el que se cumple la ley de Lambert-Beer, el error que se comete en las condiciones operatorias señaladas, es del orden del 2 %.

REPRODUCIBILIDAD

Se estableció preparando diez disoluciones conteniendo 14 ppm. de Th(IV). Se operó en idénticas condiciones, que las citadas anteriormente, y los resultados se resumen en la siguiente Tabla núm. 4.

TABLA núm. 4

Th ⁴⁺ puesto ppm.	A.10 ³ Obser.	Th ⁴⁺ hallado x	10 ² x	x - \bar{x}		(x - \bar{x}) ²
				+	-	
14	412	14'04	1404		1	1
14	404	13'88	1388		17	289
14	415	14'10	1410	5		25
14	420	14'20	1420	15		225
14	418	14'16	1416	11		121
14	400	13'80	1380		25	625
14	422	14'24	1424	19		361
14	406	13'92	1392		13	169
14	420	14'20	1420	15		225
14	408	13'96	1396		9	81
		140'50		65	65	2102
\bar{x} (media)		14'05	1405			

De cuyos dtos se deduce:

$$\text{Varianza. } V = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{2102}{6} = 233'55$$

en unidades iniciales $V = 0'023355$

$$\text{Desviación típica. } \sigma = \sqrt{v} = \mp 18'32$$

$$\text{en uindades iniciales} = \mp 18'32 \cdot 10^{-2} = + 0'1832$$

$$\text{Desviación media } \sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \mp 0'1832$$

(o error típico)

Teniendo en cuenta que la Tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$ un valor de $t = 2'262$ resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites $\bar{x} \mp \sigma \cdot t$ es decir, entre $14,05 \mp 2'262 \cdot 0'1832$ ó sea entre $13'636$ y $14'464$.

Asimismo el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{x} \mp \sigma_m t$ es decir, $14'05 \pm 0'05793 \cdot 2'262$ ó sea entre $13'919$ y $14'181$.

El error sobre el valor medio cometido resulta ser:

$$\frac{100 \sigma_m t}{x} = \frac{100 \cdot 0'05793 \cdot 2'262}{14'05} = 0'93 \%$$

El uso de este reactivo con el fin que proponemos, si bien permite trabajar con un error relativo sobre el valor medido muy aceptable, por ser muy escasa su selectividad, obliga a una previa separación del ión Th(IV), si este se halla en presencia de otros iones que den reacción con la Antrapurpurina.

RESUMEN

Se describe el empleo de la Antrapurpurina para la determinación espectrofotométrica de Th(IV).

Se estudia la estabilidad de las disoluciones etanólicas del complejo Antrapurpurina-Th(IV).

El complejo cumple con la ley de Lambert-Beer, aunque la pendiente de la recta correspondiente viene notablemente influida por la concentración de Antrapurpurina utilizada.

Se propone un método para la determinación de Th(IV) en el intervalo de concentraciones comprendido entre 7 y 21 ppm, estableciéndose el error y la reproducibilidad del mismo.

SUMMARY

The use of Anthrapurpurin for the spectrophotometric determination of Th (IV), is described.

A study is made of the stability of solutions (in ethanol) of Anthrapurpurin-Th(IV) complex.

The complex obeys Lambert-Beer's Law, in spite of the fact that the slope of the straight-line is greatly influenced by the concentration of the Anthrapurpurin used.

A method is proposed for the determination of Th(IV) for concentrations between 7 and 21 ppm and the error and reproducibility of this method is established.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Capitán y M. Román, pendiente de publicarse en la revista Información de Química Analítica (Madrid).