

# *Determinación espectrofotométrica de plata por extracción de un par iónico con azul de tionina*

I. Calero García, I. López García y M. Hernández Córdoba  
Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad  
de Murcia.

Recibido: 9-10-86  
Aceptado: 18-11-86

## *Spectrophotometric determination of silver by ion-pair extraction with thionine blue*

**Summary.** Silver (I) in the presence of a great excess of bromide forms with Thionine Blue (C.I. 52025) an ion-pair which is extractable in a toluene/ciclohexanone 2/3, v/v mixture. As a consequence a new spectrophotometric method for silver determination is developed. With 5 ml of organic layer and 20 ml of the aqueous phase, 0.015 M in bromide, 0.09 N in sulphuric acid and  $6 \times 10^{-5}$  M in Thionine Blue, Beer's law is obeyed at 665 nm in the range 0.02-0.4  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  of silver. The method has been applied to the determination of silver in lead and lead concentrates with good analytical results.

**Keywords:** Silver determination; Thionine Blue; solvent-extraction; ion association; spectrophotometry; lead and lead concentrates analysis.

## INTRODUCCIÓN

Aun cuando la determinación de pequeñas cantidades de plata puede efectuarse mediante espectrofotometría de absorción atómica resulta interesante, en la actualidad, el estudio y puesta a punto de métodos analíticos implicando instrumentación más sencilla y asequible a cualquier laboratorio. En este sentido, un grupo atractivo de métodos se basa en la extracción en disolventes orgánicos de compuestos de asociación iónica originados entre un complejo aniónico de Ag(I) y la forma monoprotónada de un colorante básico. Una medida espectrofotométrica en el visible en la capa orgánica permite la determinación del ión metálico (1-8). Tales procedimientos presentan gran sensibilidad, pues a la elevada absortividad molar del colorante, responsable de la absorción en el líquido orgánico se une el efecto de concentración inherente al proceso de extracción.

En esta línea de investigación se encuentra el trabajo

que aquí presentamos, donde se estudia la extracción del par iónico originado entre la Ag(I) en medio bromurado y la forma monoprotónada del azul de tionina, colorante tiazínico que si bien ha encontrado diversas aplicaciones analíticas (9, 10) no ha sido investigado como formador de compuestos de asociación iónica. Los estudios efectuados nos permiten proponer un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de plata, sensible y aplicable a la determinación de esta especie en plomo metálico y concentrados de plomo con excelentes resultados.

## PARTE EXPERIMENTAL

### APARATOS

Espectrofotómetros PYE UNICAM SP8-100 (Vis-UV) y SP-1900 (Absorción atómica).

## DISOLUCIONES

Todos los productos químicos utilizados han sido calidad reactivo análisis.

Disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  (Merck, R.A) de  $1.000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  preparada por pesada de 1.574 g de la sal y disolución hasta un litro con agua bidestilada. Contrastada potenciométricamente (11).

Disolución de azul de tionina (Hoechst)  $10^{-3}$  M preparada por pesada de 0.3475 g del producto (3-dimetilamino-7-dietilaminofenotiazonio, I.C. 52025) y disolución hasta un litro con agua bidestilada.

Otras disoluciones menos concentradas se prepararon por dilución conveniente de las anteriores.

## PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE PLATA

La muestra conteniendo entre 0.4 y 8  $\mu\text{g}$  de  $\text{Ag(I)}$  se sitúa en un embudo de decantación de 100 ml, se añaden 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.9 N, 3 ml de  $\text{KBr}$  0.1 M, 1.2 ml de azul de tionina  $10^{-3}$  M y se lleva con agua bidestilada hasta 20 ml. Se añaden 5 ml de la mezcla tolueno/ciclohexanona 2/3, v/v y se agita durante 3 minutos. Tras separar las fases se transfiere la orgánica a un tubo cónico donde se centrifuga para separar totalmente las últimas trazas de agua. Se mide la absorbancia del extracto orgánico a 665 nm frente a un ensayo en blanco preparado de forma similar.

## PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLATA EN PLOMO METÁLICO

Se pesan exactamente cantidades de plomo comprendidas entre 0.2 y 1 g de muestra, según el contenido en plata, que se sitúan en un erlenmeyer y se añaden 15 ml de  $\text{HNO}_3$  1:3 calentando hasta disolución total. Tras enfriar se añaden 3 ml de ácido sulfúrico concentrado poco a poco y se calienta hasta la aparición de humos blancos persistentes. Se deja enfriar, se diluye hasta 50 ml con agua y se filtra a través de un crisol de placa filtrante (n.º 5). Al filtrado se añade disolución acuosa de  $\text{NH}_3$  hasta un ligero olor persistente. Si aparece algún precipitado se filtra de nuevo. El líquido sobrenadante se acidula con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta el viraje del naranja de metilo. La disolución se enrasa con agua destilada hasta un volumen adecuado. Se toman alícuotas de esta disolución que se someten a su análisis según el procedimiento descrito en el apartado anterior.

## PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLATA EN CONCENTRADOS DE PLOMO

Se pesan exactamente cantidades de muestra de alrededor de 0.2 g que se tratan con 5 ml de ácido nítrico y se llevan hasta casi sequedad. Después de enfriar, se añaden 5 ml de ácido perclórico evaporando hasta humos blancos densos. Se diluye con aproximadamente 100 ml de agua y se hierve la disolución durante unos minutos. Se deja en-

friar, se añaden 20 ml de disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.2 M y se precipita el  $\text{PbCl}_2$  por adición de  $\text{NaCl}$  1 M gota a gota (aproximadamente 3 ml). El precipitado se lava varias veces con agua y se disuelve con 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M y 3 ml de ácido cítrico al 25%. Se neutraliza la disolución con ácido sulfúrico hasta el viraje del naranja de metilo. Se lleva a un volumen adecuado y se aplica el método para determinar plata a alícuotas de esta disolución.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando una disolución ligeramente ácida conteniendo trazas de  $\text{Ag(I)}$  en presencia de azul de tionina y gran exceso de bromuro se agita con un disolvente orgánico como metilisobutil cetona o ciclohexanona, la fase orgánica se colorea intensamente de azul debido a la extracción del par iónico ( $\text{AzT}^+$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ ) donde  $\text{AzT}^+$  indica la forma monoprotonada del colorante.

La figura 1 muestra los espectros de absorción de los extractos en la mezcla tolueno/ciclohexanona, 2/3 (v/v) obtenidos a partir de  $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $\text{Ag(I)}$  en medio  $6 \times 10^{-5}$  M en azul de tionina, 0.09 N en ácido sulfúrico y 0.015 M en bromuro potásico (curva 1). La curva 2 corresponde a una experiencia similar en ausencia de  $\text{Ag(I)}$ . Como puede observarse la presencia de plata conduce a un considerable aumento de la absorción presentando ambos espectros un máximo a 665 nm.

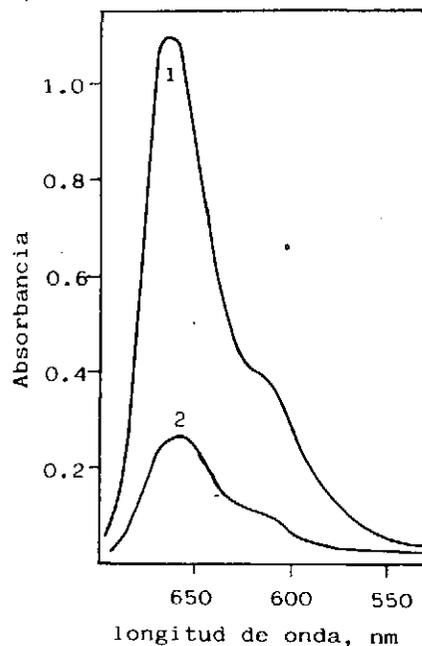


FIGURA 1. Espectros de absorción del par iónico extraído. Curva 1: en presencia de  $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $\text{Ag(I)}$ ; curva 2: ensayo en blanco.

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES

La optimización de las variables experimentales se efectuó buscando un compromiso entre la máxima extracción del par iónico deseado ( $AzT^+$ ,  $AgBr_2^-$ ) y la mínima del ensayo en blanco correspondiente a la extracción de ( $AzT^+$ ,  $Br^-$ ). En este sentido resulta muy importante la elección del extractante orgánico adecuado. Se ensayaron tolueno, acetato de etilo, cloroformo, éter etílico, metiliso-butil cetona y ciclohexanona. Los dos últimos consiguieron la extracción prácticamente cuantitativa del par iónico de  $Ag(I)$  pero con un elevado valor para el ensayo en blanco. Los mejores resultados se obtuvieron con las mezclas tolueno/ciclohexanona cuya composición óptima se determinó experimentalmente. La figura 2 muestra los resultados obtenidos en la extracción de  $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $Ag(I)$  (curva 1) con distintas proporciones de ciclohexanona en el disolvente orgánico. Una composición tolueno/ciclohexanona 2/3, v/v resulta óptima ya que se obtienen las mayores diferencias entre las extracciones del par iónico y los blancos.

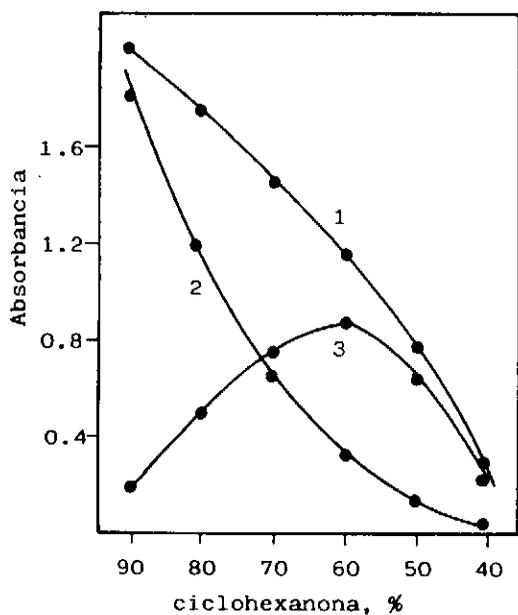


FIGURA 2. Influencia del contenido en ciclohexanona en la mezcla extractante. Curva 1: en presencia de  $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $Ag(I)$ ; curva 2: ensayo en blanco; curva 3: absorbancia neta.

El efecto de la acidez del medio fue estudiado experimentalmente por medidas de la absorbancia de los extractos orgánicos obtenidos sobre disoluciones acuosas que contienen  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $Ag(I)$ ,  $0.015 \text{ M}$  en  $Br^-$  y  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$  en azul de tionina. La figura 3 muestra los resultados obtenidos. Como puede observarse se obtienen valores máximos y constantes de la absorbancia entre  $0.02$  y  $0.2 \text{ N}$

en  $H_2SO_4$ . Se seleccionó el medio  $0.09 \text{ N}$  en ácido sulfúrico en el que además la absorbancia del ensayo en blanco es pequeña.

La concentración de anión bromuro es un parámetro importante, pues ha de ser suficientemente alta como para formar el complejo aniónico  $AgBr_2^-$  pero un valor excesivo provoca la formación de otras especies complejas de ma-

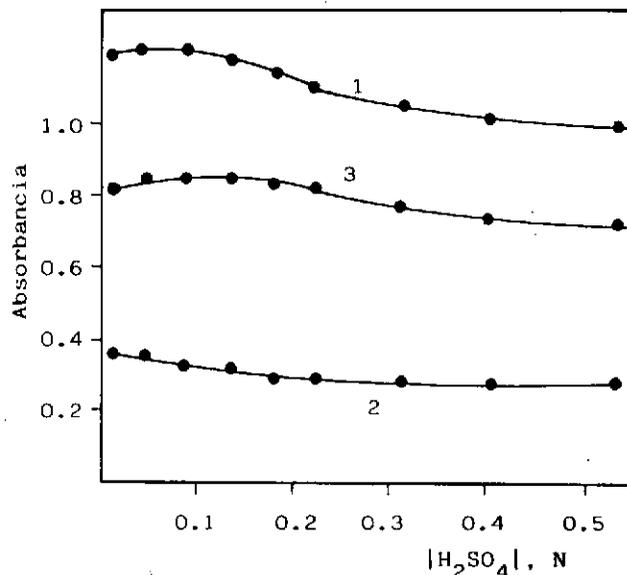


FIGURA 3. Influencia de la acidez. Curva 1: en presencia de  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $Ag(I)$ ; curva 2: ensayo en blanco; curva 3: absorbancia neta.

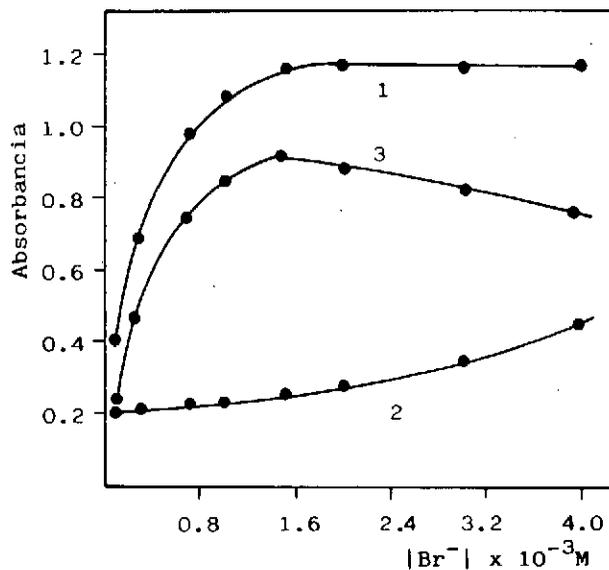


FIGURA 4. Influencia de la concentración de bromuro. Curva 1: en presencia de  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de  $Ag(I)$ ; curva 2: ensayo en blanco; curva 3: absorbancia neta.



por carga que no son extraíbles y simultáneamente un aumento en la absorbancia del ensayo en blanco. La figura 4 muestra los resultados obtenidos aplicando el procedimiento propuesto cuando a muestras conteniendo  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de Ag(I) (curva 1)  $6 \times 10^{-5}$  M en azul de tionina se les añade concentraciones variables de anión bromuro. La curva 2 señala los valores obtenidos para los correspondientes ensayos en blanco mientras que la curva 3 representa la diferencia en los valores de absorbancia de las curvas 1 y 2. Se observa que una concentración  $0.015$  M en bromuro es suficiente para garantizar la máxima extracción del par iónico. Para esta concentración de haluro, la especie predominante en disolución es ( $\text{AgBr}_2^-$ ). Los cálculos realizados con las constantes sucesivas de formación (12) de complejos de Ag(I) y  $\text{Br}^-$  indican que en este medio, el 89% del ión metálico se encuentra bajo aquella forma. Además este valor se incrementará por la presencia de azul de tionina que desplaza los equilibrios hacia la formación del correspondiente par iónico.

La influencia de la concentración de azul de tionina aparece en la figura 5. Los resultados obtenidos corresponden a la extracción de  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de Ag(I) en presencia de  $0.015$  M en  $\text{Br}^-$  y  $0.09$  N en  $\text{H}_3\text{SO}_4$  para distintas concentraciones de azul de tionina. La curva 3, correspondiente a la diferencia de absorbancias entre 1 y 2, permite comprobar que una concentración  $6 \times 10^{-5}$  M en azul de tionina es suficiente para obtener una extracción máxima y constante.

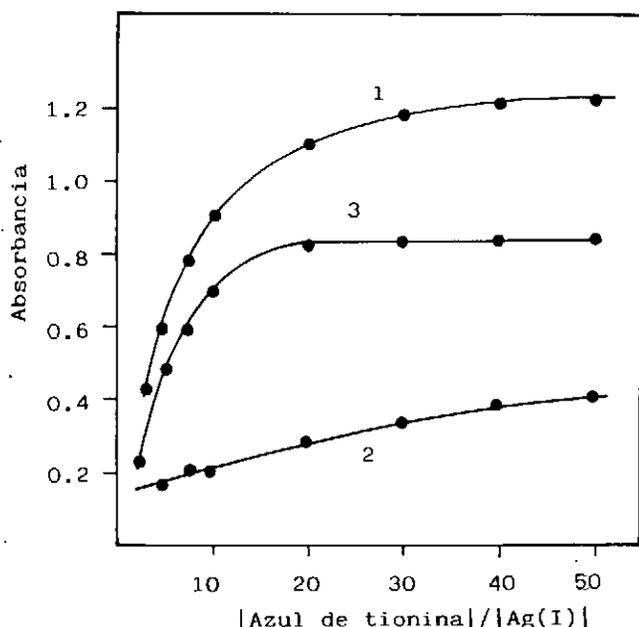


FIGURA 5. Influencia de la concentración de colorante. Curva 1: en presencia de  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de Ag(I); curva 2: ensayo en blanco; curva 3: absorbancia neta.

Se estudió la estequiometría del compuesto de asociación iónica por el método de las rectas de Asmus. Los resultados obtenidos indican una relación molar Ag(I): azul de tionina de 1:1 lo que señala una composición ( $\text{AzT}^+$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ ).

Se observó experimentalmente que un tiempo de 3 minutos de agitación de los reactivos permite la extracción cuantitativa de Ag(I). El porcentaje de extracción de plata fue calculado utilizando el procedimiento de dos extracciones sucesivas (13), resultando ser superior al 98%. El extracto orgánico mantenido en la oscuridad es estable durante al menos cuatro horas, mientras que expuesto a la luz ordinaria de laboratorio la absorbancia de los extractos comenzó a decrecer después de dos horas desde la preparación de los mismos.

#### GRÁFICAS DE CALIBRADO, ERROR Y REPRODUCIBILIDAD

En las condiciones seleccionadas y expuestas se cumple la ley de Beer a  $665$  nm entre  $0.02$  y  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de Ag(I). La absorptividad molar referida a la fase orgánica fue de  $8.75 \times 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La reproducibilidad del método se calculó por procedimientos estadísticos con 10 muestras conteniendo  $3.9 \mu\text{g}$  de plata. La desviación estándar fue de  $0.11 \mu\text{g}$  y el error sobre el valor medio del  $\pm 1.9\%$ .

#### EFFECTO DE OTRAS ESPECIES

Se ha estudiado el efecto que ejercen diversos iones en la determinación espectrofotométrica de plata. En la tabla 1 quedan reflejados los resultados obtenidos en la determinación de  $3.14 \mu\text{g}$  de plata. Se ha considerado como límite interferente aquella concentración de ión extraño que conduce a variaciones superiores al  $\pm 3\%$  en el valor de absorbancia. Un importante aumento en la selectividad puede lograrse utilizando la separación previa de Ag(I) por precipitación como AgCl utilizando  $\text{PbCl}_2$  como colector. La cuantitatividad de este proceso ha sido revisada recientemente (14). Con este procedimiento Au(III), Fe(III), Hg(II), Pd(II), Pt(IV) y perclorato se toleran incluso en relaciones molares 100:1.

#### APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO PROPUESTO A LA DETERMINACIÓN DE PLATA EN PLOMOS METÁLICOS Y CONCENTRADOS DE PLOMO

El método propuesto ha sido aplicado satisfactoriamente a la determinación de plata en plomos y concentrados de este metal. En este caso ha sido necesario aplicar el proceso de colección por precipitación del  $\text{PbCl}_2$  con el fin de evitar el efecto de algunos iones metálicos interferentes. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 2 y se comparan favorablemente con los obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

TABLA 1  
Efecto de diversas especies en la determinación de  $3'14 \mu\text{g}$  ( $1'45 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) de plata (I)

Ión	Máxima relación molar [Ión]/[Ag <sup>+</sup> ] tolerable
Nitrato	2000*
Pb(II), Al(III)	400
Fluoruro, fosfato, Sb(V), Bi(III), Ga(III), Mn(II), Zn(II)	100
Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II), Mo(VI), In(III)	50
Sn(IV), Fe(III)	10
Perclorato, Pt(IV)	1
Hg(II), Au(III), Pd(II)	<1

\* Máxima relación molar ensayada.

TABLA 2  
Determinación de plata en plomos y concentrados de plomo

Muestra	Contenido en plata, %	
	Proc. propuesto*	Absorción atómica
Plomo 1	6'14	6'20
Plomo 2	0'559	0'543
Plomo 3	0'123	0'123
Plomo 4	0'076	0'075
Mineral flotado 1	0'154	0'149
Mineral flotado 2	0'093	0'092

\* Promedio de tres determinaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- MARKHAM, J. J.: *Anal. Chem.*, **39**, 241 (1967).
- LIKUSSAR, W. y RABER, H.: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 173 (1970).
- BUSEV, A. I. y SHESTIDESYATNAYA, N. L.: *Zh. Anal. khim.*, **29**, 1.138 (1974).
- BOCHKAREVA, I. A. y BLYUM, I. A.: *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 874 (1975).
- MEHRA, M. C. y BOURQUE, C.: *Analyst*, **3**, 299 (1975).
- SHESTIDESYATNAYA, N. L.; KOTELYANSKAYA, L. I. y CHUCHULINA, I. A.: *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 1.303 (1975).
- KOH, T. y KATOH, M.: *Anal. Chim. Acta*, **109**, 107 (1979).
- SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. y LÓPEZ GARCÍA, I.: *An. Quim.*, **78**, 252 (1982).
- PÉREZ RUIZ, T.; MARTÍNEZ LOZANO, C.; TOMÁS, V. y OCHOTERENA, J.: *An. Quim.*, **80**, 337 (1984).
- PÉREZ RUIZ, T.; MARTÍNEZ LOZANO, C.; TOMÁS, V. y YAGÜE, E.: *Química Analítica* (en prensa).
- KOLTHOFF, I. M. y FURMAN, N. H.: «Potentiometric Titrations», 2.<sup>a</sup> Ed., Wiley, New York, 1947.
- BERNE, T. y LEDEN, I.: *Z. Naturforsch.*, **8a**, 719 (1953).
- HASEGAWA, Y.; INAGAKE, T.; KARASAWA, Y. y FUJITA, A.: *Talanta*, **30**, 721 (1983).
- LÓPEZ GARCÍA, I.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, C. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.: *Analyst*, **109**, 1.573 (1984).