

Procesos de flotación con perclorato de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio. Determinación espectrofotométrica de cadmio

J. A. Ortuño, M. C. Torrecillas y C. Sánchez-Pedreño
Departamento de Química Analítica
Universidad de Murcia

Recibido: 22-5-87

Aceptado: 24-9-87

Flotation processes with 1, 2, 4, 6-tetraphenylpyridinium perchlorate

Summary. A method for the determination of microgram amounts of cadmium, based on the ion-associate of the anionic Cd(II)-iodide complex with the cation 1, 2, 4, 6-tetraphenylpyridinium has been developed. The ion associate is floated with n-hexane and dissolved in ethanol and its absorbance measured. Molar absorptivity is found to be $6.87 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 310 nm. The flotation of the ion associate takes place in HCl 0.01 M and Beer's law is obeyed in the range $0.1-0.9 \mu\text{g ml}^{-1}$ of Cd(II). The effect of foreign ions is studied and the method is selective.

Key-words: Cadmium determination; 1, 2, 4, 6-tetraphenylpyridinium perchlorate; ion-association complex; spectrophotometry; precipitate flotation.

INTRODUCCIÓN

El perclorato de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio ha sido objeto de aplicación para la determinación espectrofotométrica de varios elementos a niveles de trazas, basándose en su propiedad de formar compuestos de asociación iónica con halocomplejos metálicos extraíbles en disolventes orgánicos poco polares (1-6). Sin embargo, hasta ahora, no había sido utilizado en procesos en los que se originan pares iónicos que experimentan procesos de flotación al agitar con el disolvente orgánico poco polar, pudiendo utilizarse esa propiedad como método de separación. En esta variante de separación por flotación las gotas de disolvente poco polar dispersas en la fase acuosa por agitación, actúan de manera similar a burbujas de gas y provocan la flotación del precipitado (7). El compuesto de asociación iónica así colectado se disuelve en un disolvente orgánico polar y la medida de absorbancia o fluorescencia puede relacionarse con la sustancia a determinar. La sensibilidad del método puede ser elevada seleccionándose cationes orgánicos de absorptividad molar elevada o altamente fluores-

centes. Por otra parte, los pares iónicos producidos en los procesos de flotación mencionados, generalmente presentan relaciones estequiométricas ión orgánico/ión metálico superiores a uno, lo que contribuye a una elevada sensibilidad. Esta técnica espectrofotométrica con flotación ha sido utilizada por Marczenko y colaboradores para la determinación de varios elementos entre ellos oro, platino, paladio, rodio y osmio (7-11). En la bibliografía se encuentran otros métodos para la determinación de trazas de varios metales basados en estas técnicas de flotación (12-17).

La determinación de cadmio mediante la formación de compuestos de asociación iónica con especies orgánicas, entre ellas colorantes básicos, seguida de medida espectrofotométrica ha sido abordada en algunos trabajos utilizando casi exclusivamente la técnica de extracción (18-20). Solamente hemos encontrado una publicación para Cd(II) en la que se aplica un proceso de flotación, con violeta cristal en medio iodurado (12). En este trabajo se presenta un método sensible y selectivo para la determinación de cadmio basado en un proceso de flotación en el que se

emplea por vez primera el par iónico formado entre el catión 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio y Cd(II) en medio iodurado.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS

Espectrofotómetro UV-Visible PYE UNICAM SP 8-100 con cubetas de cuarzo de 1 cm para las medidas de absorbancia y registros de espectros.

DISOLUCIONES

Todos los productos utilizados han sido calidad reactivo análisis.

Disolución de Cd(II) 0'01 M. Preparado a partir de sulfato de cadmio Merck, valorada según (21).

Disolución de perclorato de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio (PTFP) $1'5 \cdot 10^{-3}$ M. Preparada por pesada exacta de 0'1813 g de PTFP obtenido según (1) que se disuelven con agitación en caliente con etanol. Se deja enfriar y se diluye con etanol a 250 ml en matraz aforado.

Disolución de KI 1 M conteniendo además 18 g/L de ácido ascórbico.

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA LA DETERMINACIÓN DE CADMIO

En embudos de decantación se introduce un volumen «V» de muestra que contenga entre 5-45 μg de Cd(II). Se añaden 1 ml de HCl 0'5 M, 5 ml de la disolución de KI 1 M y 2 ml de PTFP $1'5 \cdot 10^{-3}$ M y se lleva a 50 ml con agua bidestilada. Se añaden 5 ml de n-hexano agitándose durante 2 minutos. Se produce la aparición de un pequeño precipitado blanco en la interfase y paredes del embudo. Se dejan separar las fases durante 10 minutos. Se vacía lentamente y se despreja la fase acuosa y sobre el embudo de decantación se añaden 15 ml de una disolución que es 0'1 M en KI, 0'01 M en HCl y 0'01 M en ácido ascórbico. Se agita, se dejan separar las fases y se despreja la acuosa. La fase orgánica antes de ser desprejada se pasa primero a un tubo de ensayo que luego se vacía lentamente en el frasco de residuos, con lo que si alguna pequeña cantidad de precipitado se encontraba en el n-hexano queda ahora adherida a las paredes del tubo de ensayo. El precipitado, la mayor parte del cual se encuentra adherido sobre las paredes del embudo de decantación y el del tubo de ensayo, se disuelve en etanol y se recoge en matraz aforado de 25 ml. Se mide la absorbancia a 310 nm frente a un blanco preparado en forma similar en ausencia de cadmio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando una disolución que contiene Cd(II) en exceso de

I^- y perclorato de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio se agita con disolventes orgánicos poco polares, aparece un escaso precipitado blanco que se acumula en la interfase y paredes del embudo de decantación. El precipitado es estable y permite su lavado con una disolución débilmente ácida de I^- , sin que se aprecie disolución del mismo. El compuesto formado es soluble en disolventes orgánicos polares, como el etanol. La curva 1 de la figura 1 muestra los espectros de absorción, obtenidos como se detalla en la Parte Experimental, a partir de una muestra que es 4×10^{-6} M en Cd(II), 0'1 M en KI, 0'01 M en HCl y $6'25 \cdot 10^{-5}$ M en PTFP. Presenta un máximo de absorción a 310 nm. La curva 2 corresponde al del ensayo en blanco, preparada de forma similar pero sin Cd(II) y que permite observar el bajo valor de absorbancia del mismo. La curva 3 corresponde al espectro del PTFP en etanol, prácticamente coincidente con el del par iónico (curva 1). Para las medidas de absorbancia se elige 310 nm, por presentar la mayor absortividad molar.

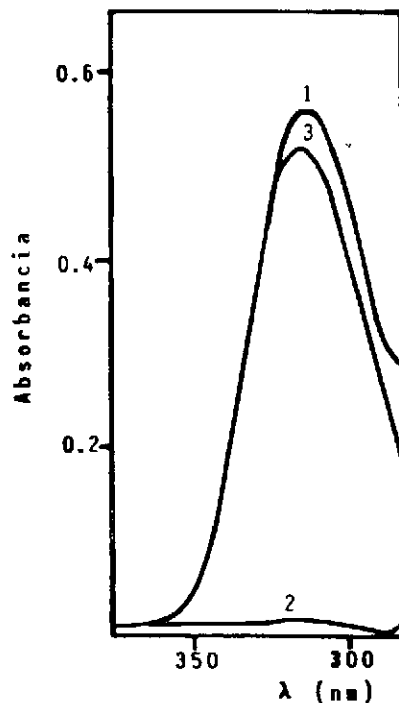


FIGURA 1. Espectros de absorción de: Curva 1. Par iónico flotado. Curva 2. Ensayo en blanco. Curva 3. PTFP $1'52 \cdot 10^{-5}$ M.

INFLUENCIA DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS

Se probaron distintos disolventes orgánicos con el fin de seleccionar los más convenientes tanto para el proceso de flotación como para el de disolución del precipitado. Por lo que respecta a la flotación interesa la máxima precipitación del compuesto y buena adherencia del precipitado. Para ello es necesario el uso de disolventes poco polares. Se ensayaron benceno, tolueno y n-hexano, entre otros. En

los blancos con tolueno la fase orgánica adquiría una tonalidad violácea y daba una gran absorbancia en la longitud de onda de medida, no obteniéndose resultados reproducibles. Por razones similares tampoco resultó utilizable el xileno que adquiere una coloración amarilla. Se obtuvieron excelentes resultados con el empleo del n-hexano.

Por lo que respecta al proceso de disolución del precipitado, como es conocido los dos disolventes más convenientes son el etanol y la acetona. En el caso del compuesto de asociación iónica entre el iodo complejo de Cd(II) y el catión 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio, resulta necesario el empleo del etanol que no absorbe a la longitud de onda de medida.

CARACTERÍSTICAS Y LAVADO DEL PRECIPITADO

En las condiciones analíticas seleccionadas el precipitado blanco obtenido se adhiere bien a las paredes del embudo de decantación. El líquido de lavado empleado para su purificación, es una disolución de 0.1 M en KI, 0.01 M en HCl y 0.01 M en ácido ascórbico, con la que no se produce pérdida del precipitado por disolución. La presencia de ácido ascórbico, tanto en el proceso de precipitación como de lavado, impide la posible oxidación por el oxígeno del aire del ioduro a iodo, lo que conllevaría a obtener errores por exceso en la determinación del cadmio, debido a la contribución del iodo a la absorbancia en la longitud de onda de las medidas.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ

Para el estudio de la influencia de la acidez en el proceso de flotación del iodo cadmiato(II) de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio se prepararon muestras de 50 ml de fase acuosa que contenían 0.32 µg/ml de Cd(II), KI 0.1 M, PTFP 6.25.10⁻⁵ M que se situaron a distintos pH desde 1.5 por adición de HCl (para pH 1-3) y disoluciones reguladoras acetato-acético (para pH 3-5). Las muestras se agitaron con 5 ml de n-hexano y se siguió el procedimiento recomendado. Se miden las absorbancias a 310 nm frente al

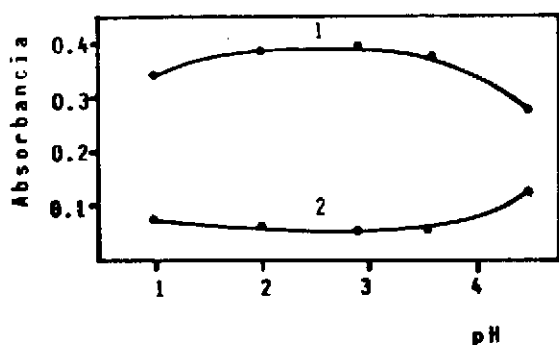


FIGURA 2. Influencia de la acidez en la formación y flotación del par iónico. 1. Absorbancias con 0.32 µg/ml de Cd(II). 2. Absorbancias de los blancos.

disolvente como referencia. Se efectuaron los correspondientes ensayos en blanco. La figura 2 muestra los resultados obtenidos, en la que pueden observarse valores constantes de absorbancia debidos al par iónico en el intervalo de pH 1, 8-3, 2, seleccionándose el pH 2 (medio ≈ 0.01 M en HCl).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE IODURO Y DE PTFP

La influencia de la concentración de I⁻ se realizó con una serie de muestras que contenían 0.47 µg/ml de Cd(II), 6.45.10⁻⁵ M en PTFP, 0.01 M en HCl y concentraciones variables de I⁻ entre 0.05-0.15 M. Los resultados obtenidos se representan en la figura 3. Dentro del intervalo en el que la absorbancia resulta constante se seleccionó el medio 0.1 M en KI. Los valores de absorbancia de los ensayos en blanco, como puede observarse son muy pequeños.

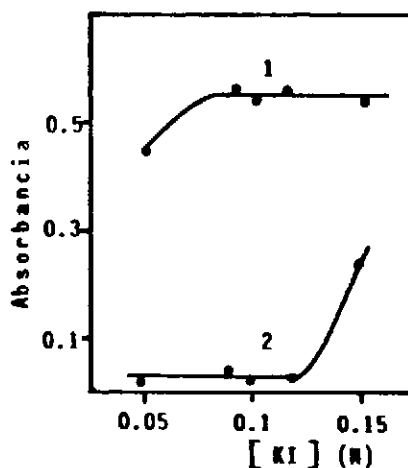


FIGURA 3. Efecto de la concentración de I⁻ en la formación y flotación del compuesto de asociación iónica. 1. Absorbancias con 0.47 µg/ml de Cd(II). 2. Absorbancias de los blancos.

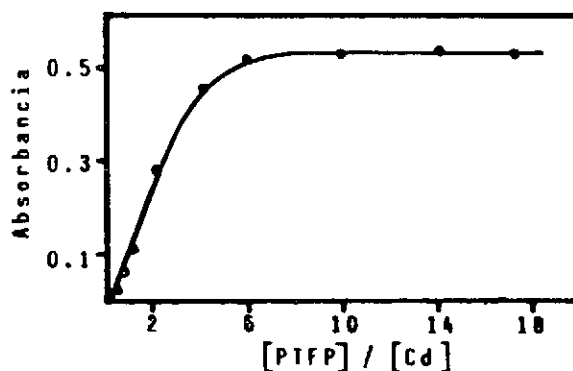


FIGURA 4. Efecto de la concentración de PTFP en la formación y flotación del par iónico. Concentración de Cd(II) 0.47 µg/ml.



Por lo que respecta a la concentración de PTFP puede observarse en la figura 4, donde se muestran los resultados obtenidos, que es necesaria una relación de concentración reactivo a Cd(II) superior a 7 para conseguir valores constantes de A y pues alcanzar la máxima precipitación del par iónico formado. La concentración seleccionada fue $6'25 \cdot 10^{-5}$ M en perclorato de 1, 2, 4, 6-tetrafenilpiridinio.

ESTEQUIOMETRÍA Y ESTABILIDAD DEL PAR IÓNICO FLOTADO

La estequiometría del compuesto de asociación iónica ha sido estudiada por el método de las variaciones continuas, obteniéndose, como se muestra en la figura 5, una estequiometría 2:1 de PTFP a Cd(II) lo que señala la fórmula $[(TFP^+)_2(CdI_4^{2-})]$ para el compuesto flotado. Este resultado se confirma con la comparación de la absorbividad molar del par iónico y la del reactivo PTFP.

Se ha comprobado experimentalmente que los valores de absorbancia a 310 nm, del precipitado disuelto en etanol, permanecen constantes durante cinco horas en la oscuridad y 1 hora en presencia de luz normal. Sin embargo, la acción de la luz solar directa y luz ultravioleta provoca un aumento de la absorbancia debido a una transformación del catión TFP⁺.

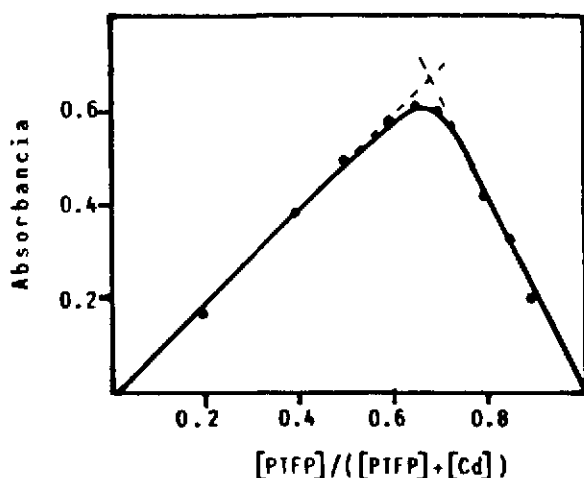


FIGURA 5. Estequiometría del par iónico determinada por el método de las variaciones continuas. Concentración de Cd(II) más PTFP, 2×10^{-5} M.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO. PRECISIÓN DEL MÉTODO

En las condiciones experimentales seleccionadas, PTFP $6'25 \cdot 10^{-5}$ M, KI 0'1 M, HCl 0'01 M y siguiendo el procedimiento recomendado existe linealidad a 310 nm entre absorbancia y concentración de Cd(II) en el intervalo 0'1-0'9 $\mu\text{g/ml}$. La absorbividad molar calculada es $6'87 \cdot 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹. La precisión del método se estudió por cálculos estadísticos a partir de diez experiencias con 0'35

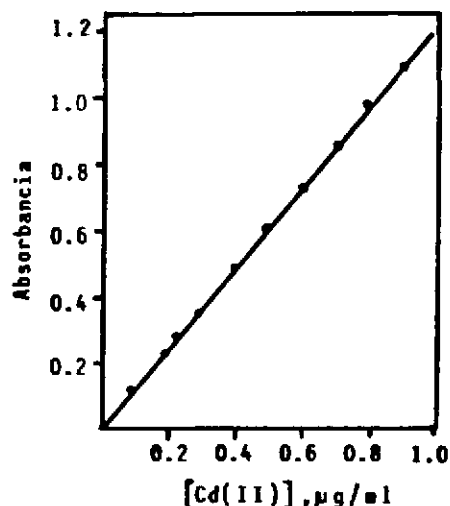


FIGURA 6. Influencia de la concentración de Cd(II) en las condiciones seleccionadas. Concentraciones referidas a la fase acuosa.

y 0'72 $\mu\text{g/ml}$ de Cd. Los coeficientes de variación obtenidos son 1'1 y 0'8% respectivamente.

INTERFERENCIAS

Se ha estudiado el efecto de diversos iones en la determinación de cadmio. En la tabla 1 quedan reflejados los resultados obtenidos. Se considera como límite de concentración de ión extraño aquella que causa un error no superior al 3%. Puede observarse que no interfieren un gran número de iones metálicos y aniones aún a concentraciones muy elevadas. Los interferentes mayores son Ag(I), Bi(III), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Au(III), Pd(II) y Pt(IV).

TABLA I
Interferencia de iones extraños en la determinación de Cd(II). Concentración de Cd(II). 0'47 $\mu\text{g/ml}$

Interferentes Ión	Relación molar Interf / Cd(II)
NO ₃ ⁻	100.000*
SO ₄ ²⁻	5.000
ClO ₄ ⁻	100
Cr(III), Mn(II), Ni(II), Zn(II)	5.000
Al(III)	2.000
Ga(III)	1.000
Fe(III)	500
Co(II)	100
Sn(IV)	10
In(III), As(V), Sb(V), Tl(III)	1
Au(III), Pt(IV)	0'2
Ag(I), Bi(III), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Pd(II)	0'05

* Máxima relación probada.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 PÉREZ RUIZ, T.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. y ORTUÑO, J. A.: *Analyst*. 107, 185 (1982).
- 2 PÉREZ RUIZ, T.; ORTUÑO, J. A. y TORRECILLAS, M. C.: *Anal. Chim. Acta*. 165, 275 (1984).
- 3 ORTUÑO, J. A.; PÉREZ RUIZ, T.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. y MOLINA BUENDÍA, P.: *Microchem. J.* 30, 71 (1984).
- 4 SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; ORTUÑO, J. A. y TORRECILLAS, M. C.: *Microchim. Acta*. 1985 II, 203.
- 5 ORTUÑO, J. A.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. y TORRECILLAS, M. C.: *Analyst*. 111, 441 (1986).
- 6 ORTUÑO, J. A.; PÉREZ RUIZ, T. y TORRECILLAS, M. C.: *An. Quím.* 82, B, 156 (1986).
- 7 MARCZENKO, Z. y JANKOWSKI, K.: *Talanta*. 32, 291 (1985).
- 8 MARCZENKO, Z. y MARUSZAK, J.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 24, 341 (1979).
- 9 MARCZENKO, Z. y JAROSZ, M.: *Analyst*. 106, 751 (1981).
- 10 MARCZENKO, Z. y KOWALCZYK, E.: *Anal. Chim. Acta*. 108, 261 (1979).
- 11 MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. y PASEK, H.: *Mikrochim. Acta*. 1982 II, 371.
- 12 COURTOT-COUCPEZ, J. y GUERDER, P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1.961, 1942.
- 13 MARCZENKO, Z. y USCINSKA, J.: *Microchem. J.* 26; 453 (1981).
- 14 MARCZENKO, Z. y KALINOWSKI, K.: *Anal. Chim. Acta*. 144, 173 (1982).
- 15 MARCZENKO, Z. y KALINOWSKI, K.: *Mikrochim. Acta*. 1983 II, 169.
- 16 MARCZENKO, Z. y KALINOWSKI, K.: *Anal. Chim. Acta*. 153, 219 (1983).
- 17 GREGOROWICZ, Z.; GORKA, P.; KOWALSKI, S. y CEBULA, J.: *Mikrochim. Acta*. 1982 II, 83.
- 18 KISH, P. P. y BALOG, I. S.: *Zh. Anal. Khim.* 34, 2.326 (1979).
- 19 KOTSUJI, K.: *Chem. Soc. Jpn.* 38, 988 (1965).
- 20 TANANAİKO, M. M. y BILENKO, N. S.: *Zh. Anal. Khim.* 30, 689 (1975).
- 21 SCHWARZENBACH, G. y FLASCHKA, H.: *Complexometric Titration*, Methuen, Londres, 1969, p. 264.