

Determinación de bismuto por flotación de un par iónico con yoduro y rivanol

C. López Erroz y M. Hernández Córdoba
Departamento de Química Analítica
Universidad de Murcia

Recibido: 12-6-87
Aceptado: 24-9-87

Spectrophotometric determination of bismuth by flotation of an ion-pair using iodide and rivanol

Summary. Bismuth(III) in the presence of an excess of iodide forms with rivanol an ion-association compound which is floated with toluene and dissolved in ethanol. As a consequence, a new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bismuth(III) is developed. 50 mL of solution (6×10^{-3} M rivanol, 0.01 M potassium iodide, 0.5 M H_2SO_4) are shaken with toluene and the floated is dissolved in 10 mL of ethanol. At 375 nm Beer's law is obeyed over the range 10-100 μ g of bismuth(III). The effect of foreign ions is studied and the procedure is applied to the determination of bismuth in pharmaceutical preparations with reliable analytical results.

Key-words: flotation, bismuth determination, spectrophotometry.

INTRODUCCIÓN

El Bi(III) origina complejos aniónicos con ligandos inorgánicos, preferentemente yoduro y tiocianato, que son extraíbles en los disolventes orgánicos. Utilizando esta propiedad se han derivado aplicaciones analíticas para la determinación del ión metálico, generalmente mediante el empleo de la técnica espectrofotométrica. La sensibilidad de estos procedimientos no es elevada, pero puede aumentarse si el complejo aniónico de bismuto se extrae como un compuesto de asociación iónica con un catión orgánico voluminoso de elevada absorptividad molar (1-8). En este sentido, particularmente interesantes por la gran sensibilidad alcanzada resultan los métodos que extraen los citados pares iónicos en medio yodurado con colorantes básicos (9-15). Sin embargo, el empleo de yoduro como agente complejante auxiliar presenta, por lo general, un serio inconveniente pues el ensayo en blanco adquiere un elevado valor ya que resulta casi imposible, en la práctica, evitar la coextracción del yoduro del colorante empleado. La elevada absorbancia del ensayo en blanco puede con-

ducir tanto a una menor sensibilidad del procedimiento analítico como a una peor reproducibilidad.

Una interesante alternativa reside en llevar a cabo la flotación (16-21) del par iónico en vez de su extracción. En efecto, algunos compuestos de asociación iónica precipitan en la interfase o en las paredes del embudo de decantación cuando la fase orgánica que los contiene se agita con un disolvente orgánico. Así, el par iónico flotado puede separarse de ambas fases y disolverse a continuación en un líquido orgánico adecuado. Existe por tanto una diferencia esencial entre los procesos de flotación y extracción pues en el primero de ellos ambas fases son desechadas y la única fracción colectada es la que se acumula en la interfase o en las paredes del recipiente. Se consigue de esta forma una ganancia en la selectividad del proceso cuando se compara con la extracción clásica, ya que otros pares iónicos que se extraigan en el disolvente orgánico pero que no floten, no perturbarán en la posterior determinación analítica.

Al investigar las posibilidades analíticas del rivanol (Lactato de 6, 9-diamino-2-etoxi acridina) como reactivo

formador de compuestos de asociación iónica (22-25), encontramos que el Bi(III) en medio iodurado origina con aquella especie un flotado que permite la separación cuantitativa del ión metálico. El estudio realizado, que aquí se presenta, permite proponer un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de bismuto.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y DISOLUCIONES EMPLEADAS

Las medidas de la absorbancia y el registro de las curvas espectrales se efectuaron con un espectrofotómetro PYE UNICAM SP8-100.

Disolución de Bi(III) 10^{-2} M. Preparada a partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y contrastada con disolución de EDTA.

Disolución de ioduro 0'1 M. A la disolución preparada a partir de KI, se le añaden 4 g de ácido ascórbico por litro.

Disolución de rivanol 10^{-3} M. Preparada por pesada de 0'0904 g del producto Lactato de 6'9-diamino-2-etoxi acridina y disolución en agua bidestilada hasta un volumen final de 250 mL.

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BISMUTO

En embudos de decantación de 100 mL se sitúan volúmenes de la muestra de Bi(III) conteniendo entre 10 y 100 μg de la especie metálica. Se añaden 3 mL de H_2SO_4 18 N, 10 mL de KI 0'1 M y 3 mL de rivanol 10^{-3} M completando el volumen a 50 mL con agua bidestilada, se agita durante 1 minuto con 3 mL de tolueno, dejando un tiempo de 5 minutos de reposo para la separación de las fases. Tras desprejar la fracción acuosa, tanto el precipitado formado como la fase orgánica se lavan durante 1 minuto con 15 mL de una disolución que contiene H_2SO_4 1 N, KI 10^{-2} M y 0'2 g de ácido ascórbico (preparada en el momento de su empleo). Después de dejar separar las fases, se descargan estas lentamente, con lo que el precipitado formado se adhiere completamente a las paredes del embudo. Finalmente, se disuelve aquél con porciones de etanol y se enrasa a 10 mL en matraz aforado. La absorbancia se mide a 375 nm empleando como referencia una muestra preparada de igual forma pero exenta de bismuto.

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE BISMUTO EN PRODUCTOS FARMACÉUTICOS (SUPOSITARIOS)

En un erlenmeyer se sitúa una unidad del producto y se añaden 20 mL de HNO_3 2 N, manteniendo en agitación con calentamiento durante 15 minutos. Se enfría bruscamente la disolución sin parar de agitar, con lo que se logra la solidificación del producto con adherencia de éste a las paredes del erlenmeyer. La fase acuosa se filtra, recogiendo la disolución en un matraz aforado de 500 mL. Esta

operación se repite dos veces más. A continuación se añade H_2SO_4 para que la disolución final quede aproximadamente 1 N en ácido y se afora al volumen indicado.

Empleando alícuotas de la disolución problema así preparada se procede como se ha descrito anteriormente. Utilizar como ensayo en blanco una disolución obtenida por tratamiento de otra unidad de producto de similar composición pero exenta de bismuto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se agitan disoluciones conteniendo trazas de bismuto en medio iodurado en presencia de rivanol con metilisobutilcetona, acetato de isoamilo, acetato de butilo, ciclohexanona, n-butanol o alcohol isopropílico se produce la extracción con muy elevados valores del ensayo en blanco e incluso con extracción total de la acridina debido al exceso de ioduro del medio, en alguno de los casos. Por el contrario, similar tratamiento con otros disolventes orgánicos muy poco polares, como el tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno o tolueno provocan la aparición de un precipitado voluminoso de color naranja en la interfase y adherido a las paredes del embudo, sin proceso de extracción. Benceno y tolueno proporcionan precipitados de excelentes características físicas escogiéndose el tolueno para la realización de este trabajo por su menor toxicidad.

Para llevar a cabo la medida espectrofotométrica debe procederse a la disolución del precipitado en un disolvente orgánico polar. Se ensayaron tanto acetona como dimetil-

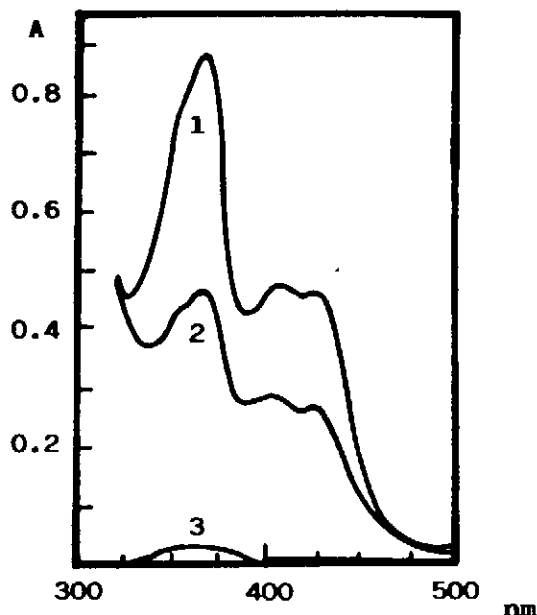


FIGURA 1. Espectro de absorción de la disolución etanólica del compuesto de asociación iónica de bismuto en presencia de ioduro con rivanol. Curva 1) $1'63 \mu\text{g mL}^{-1}$. 2) $0'82 \mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto. 3) Ensayo en blanco.

formamida y etanol. Este último resulta el más adecuado pues las disoluciones etánolicas del par iónico obtenido, muestran absorbancia constante incluso durante 6 horas (máximo tiempo de observación).

La figura 1 muestra las curvas espectrales obtenidas para dos concentraciones distintas de bismuto de 0'82 y 1'63 $\mu\text{g mL}^{-1}$ flotado con tolueno y disuelto en etanol como se indica en la Parte Experimental. Nótese que el espectro de absorción de la disolución etánolica final muestra una absorción máxima a 375 nm muy similar a la que presenta una disolución acuosa de rivanol, manifestando sólo un ligero desplazamiento batocrómico debido al cambio de disolvente. Es de destacar el bajo valor de absorbancia que presenta el ensayo en blanco.

EFFECTO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES

Para estudiar la influencia de la acidez sobre la flotación del compuesto de asociación iónica se prepararon muestras de 50 mL de fase acuosa 10^{-2} M en KI, 4×10^{-3} M en rivanol, conteniendo 1'30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Bi(III) en presencia de diferentes concentraciones de H_2SO_4 . La absorbancia se mantuvo constante entre 0'01 y 1'5 N en H_2SO_4 . En el resto de las experiencias se empleó un medio 1 N en H_2SO_4 .

La concentración óptima de rivanol, estudiada asimismo con experiencias similares a las descritas resultó ser 6×10^{-5} M, obteniendo valores máximos y constantes de la absorbancia a partir de una concentración de 3×10^{-5} M en rivanol (figura 2).

La figura 3 muestra los resultados de las experiencias efectuadas para investigar la concentración óptima de anión yoduro. Puede comprobarse que una concentración 0'01 M en este anión es suficiente para obtener valores má-

ximos y constantes de la absorbancia a 375 nm. Obsérvese además que el valor del ensayo en blanco es muy bajo, incluso para concentraciones de yoduro elevadas, lo que marca una importante diferencia con los procesos convencionales de extracción.

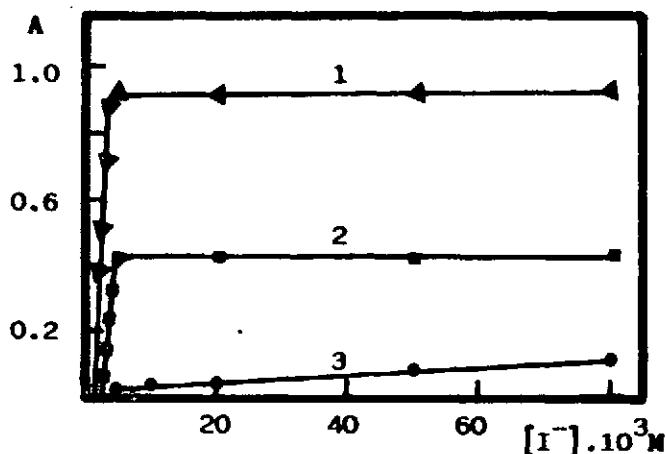


FIGURA 3. Influencia de la concentración de yoduro. H_2SO_4 1 N y rivanol 4×10^{-5} M. Curva 1) 1'63 $\mu\text{g mL}^{-1}$. 2) 0'82 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto, medidas realizadas frente a su blanco correspondiente. 3) Ensayos en blanco.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE BISMUTO. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

En las condiciones experimentales seleccionadas, esto es, yoduro 10^{-2} M, acidez sulfúrica 1 N y rivanol 6×10^{-5} M, se cumple la ley de Beer a 375 nm entre 10 y 100 μg de bismuto en 50 mL de fase acuosa. La absorptividad molar referida a la concentración de bismuto en la fase orgánica es de $2'3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La reproducibilidad del método se calculó para 1'633 y 0'817 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto con diez experiencias en cada caso, encontrándose desviaciones estándar de $\pm 0'973\%$ y $\pm 1'188\%$ respectivamente.

EFFECTO DE DIVERSOS IONES

Se ha estudiado el efecto de diversos iones en la determinación de bismuto. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos cuando se emplean 1'01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto.

APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA DETERMINACIÓN DE BISMUTO EN PRODUCTOS FARMACÉUTICOS (SUPOSITARIOS)

La aplicabilidad del método ha sido comprobada mediante el análisis del contenido en bismuto de algunos supositorios. Los resultados obtenidos se muestran en la ta-

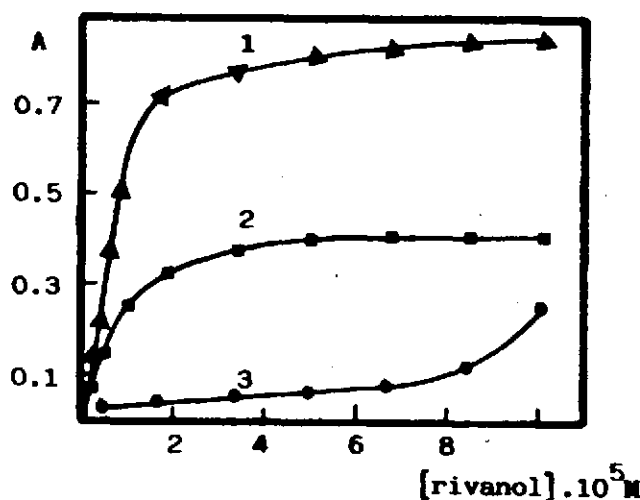


FIGURA 2. Influencia de la concentración de rivanol. H_2SO_4 1 N y KI 10^{-2} M. Curva 1) 1'37 $\mu\text{g mL}^{-1}$. 2) 0'68 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto, medidas realizadas frente a su blanco correspondiente. 3) Ensayos en blanco.



TABLA 1
Efecto de diversos iones en la determinación espectrofotométrica de $1'01 \mu\text{g mL}^{-1}$ de bismuto

Ión extraño	Relación molar tolerable [ión extraño]/[bismuto]
Cd(II), Cr(III), Mn(II), Zn(II), Ni(II), F ⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , C ₆ O ₇ H ₆ ³⁻ , PO ₄ H ₂ ⁻	2.000*
Al(III), Br ⁻ , C ₄ O ₆ H ₆ ⁻ , NO ₃ ⁻	1.000
Mo(VI)	200
Cu(II), V(V)	100
Fe(III), As(V), ClO ₄ ⁻	50
In(III), Pb(II), Sn(IV), Au(III), Pt(IV), Ga(III)	10
Tl(III), Sb(V), Ag(I), Hg(II)	<1

* Máxima relación ensayada.

bla 2, comparados con los que se obtuvieron al aplicar el procedimiento espectrofotométrico recomendado en la bibliografía (26). Se investigó asimismo la posible pérdida de bismuto en el tratamiento dado a la muestra problema. Para ello una unidad de otro producto de similar composición pero exenta de bismuto se sometió al mismo proceso adicionando además una cantidad medida de Bi(III). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.

TABLA 2
Determinación de bismuto en productos farmacéuticos (supositorios)

Muestra n.º	Bismuto gramos/unidad	
	Encontrado**	Referencia*
1	0'0144	0'0142
2	0'0141	0'0143
3	0'0282	0'0284

* Método comparativo (26).

** Método propuesto.

TABLA 3
Recuperación de bismuto en supositorios

	g/L de Bi(III) añadido	g/L de Bi(III) encontrado	% recuperado
Método en estudio	0'0338	0'0333	98'5
Método comparativo	0'0338	0'0334	98'8

BIBLIOGRAFÍA

- SIVORI, R. y GUERRERO, A. H.: *An. Soc. Quim. Argent.* 55, 157 (1967).
- CHWASTOWKAYA, J. y PUNSKOWSKI, K.: *Chemia Analit.* 21, 157 (1976). *Anal. Abst.* 32, 2B120 (1977).
- DIMITROVA, A. y SHISHKOVA, A.: *Dokl. Bolg. Akad. Nauk.* 32, 1679 (1979). *Anal. Abst.* 39, 2B101 (1980).
- RAKHMAN'KO, E. M.; TSYGAMOV, A. R.; STAROBINETS, G. L.; SUDRIK, V. V. y TROFIMENKO, N. E.: *Zh. Anal. Khim.* 36, 469 (1981). *Anal. Abst.* 41, 4B121 (1981).
- MASEBE, K. y TAGA, M.: *Talanta.* 29, 1.135 (1982).
- BAYAN, K. C. y DAS, H. K.: *Curr. Sci.* 53, 312 (1984). *Anal. Abst.* 47, 3B91 (1985).
- PILIPENKO, A. I.; DEMUTSKAYA, L. N. y RYABUSKO, O. P.: *Zh. Anal. Khim.* 39, 1.081 (1984). *Anal. Abst.* 47, 9B63 (1985).
- SANTOS DELGADO, M. J.; POLO DÍEZ, L. M. y ENRIQUE GABEIRAS, L.: *An. Quim.* 81B, 88 (1985).
- SHESTIDESYATNAYA, N. L.; KISS, P. P. y MERE-NICH, A. V.: *Zh. Anal. Khim.* 25, 1.547 (1970). *Anal. Abst.* 22, 745 (1972).
- BUHL, F. y KANIA, K.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 17, 258 (1972). *Anal. Abst.* 23, 3.825 (1972).
- SHESTIDESYATNAYA, N. L. y MILYAEVA, N. M.: *Ukr. Khim. Zh.* 41, 84 (1975).
- BAISHYA, N. K. y BARNAH, G.: *Curr. Sci.* 45, 94 (1976).
- PRABHU, B. N. y KHOPKAR, S. M.: *Bull. Bismuth Inst. (Bruxells) suppl.*, 24, 1 (1979).
- ABDULLAEVA, A. B.; GUSEINOV, I. K. y AZIMOV, Ya. A.: *Azerb. Khim. Zh.* 126 (1979). *Anal. Abst.* 38, 2B133 (1980).
- HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.; LÓPEZ GARCÍA, I. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.: *The Bulletin of the Bismuth Institute.* 39, 6 (1983).
- MARCZENKO, K. y KOWALCZYK, E.: *Anal. Chim. Acta.* 108 261 (1979).
- MARCZENKO, K. y JAROSZ, M.: *Analyst.* 106, 751 (1981).
- MARCZENKO, Z. y KALINOWSKI, K.: *Anal. Chim. Acta.* 144, 173 (1982). 153, 219 (1983).
- MARCZENKO, Z. y BALCERZAK, M.: *Microchem. J.* 30, 397 (1984).
- ORTUÑO, J. A.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. y BALLESTA, J. T.: *An. Quim.* 83B, 101 (1987).
- LÓPEZ GARCÍA, I.; CORCHANO, C. S.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.: *Afinidad.* XLII, 403 (1985).
- SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. y LÓPEZ GARCÍA, I.: *An. Quim.* 80B, 252 (1984).
- SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. y LÓPEZ ERROZ, C.: *Afinidad.* XLII, 399 (1985).
- HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.; LÓPEZ ERROZ, C. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.: *Quim. Anal.* 5, 342 (1986).
- HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.; LÓPEZ ERROZ, C. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.: *Afinidad.* XLIV, 410 (1987).
- SANDELL, E. B.: «Colorimetric Determination of traces of metals». *Interscience Publishers, INC.* New York, vol. III, 3.ª Ed., 332 (1959).