

Microdeterminación espectrofotométrica de Cu (II) por extracción de su complejo con 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína

POR

C. SANCHEZ-PEDREÑO y
J. L. POLO CAMACHO

RESUMEN

Se estudian las características del complejo de Cu(II) con 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína (dibromoxina) y su extracción en disolventes orgánicos. En medio alcalino la formación y extracción en cloroformo es muy selectiva. De las investigaciones realizadas se propone un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de cobre entre 0,3-0,7 $\mu\text{g/ml}$, la absorptividad molar del complejo es $6,3 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La desviación estándar es 0,24 %. El método se ha aplicado con excelentes resultados para la determinación de cobre en muy pequeña cantidad, en plomo metálico.

SUMMARY

The characteristics of the Cu(II)-dibromoxine complex and its extraction into organic solvents are studied. In alkaline medium the formation of the complex and its extraction into chloroform is very selective. As result a new extractive spectrophotometric method for determination of copper (molar absorptivity $6,3 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.) between 0,3-0,7 $\mu\text{g/ml}$, is proposed. The new method showing a standard deviation of 0,24 %, has been succesfully applied to the Cu(II) analysis (0,04-0,06 %) in metallic lead.



INTRODUCCION

La 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína, dibromoxina, ha sido utilizada para determinaciones gravimétricas de varios elementos metálicos (1), entre ellos el Cu(II), debido a la baja solubilidad en agua de los compuestos que origina (2). Basándose en esta misma característica Riley y Topping (3) emplean el reactivo para concentrar varios elementos a niveles de trazas, entre ellos Cu(II), del agua del mar, antes de su determinación analítica. La escuela rusa de Kreshov, Senetskaya y Koshevaya (4-5) usan la dibromoxina para valoraciones espectrofotométricas de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} en medio no acuoso (6).

En este trabajo se estudia la formación en medio alcalino y extracción en cloroformo del complejo que el Cu(II) origina con 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína, poniéndose a punto un método espectrofotométrico para cobre selectivo y sensible, 0,03-0,7 $\mu\text{g/ml}$. El método se ha aplicado con excelentes resultados analíticos para la determinación de cobre en plomo metálico con contenido en cobre tan bajo como 0,06 %.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Para los barridos de las curvas espectrales se utilizó un espectrofotómetro «PYE UNICAM» modelo SP8-100.

Para las medidas de absorbancias a una longitud de onda fija, además del anterior se utilizó un «BAUSCH-LOMB», modelo SPECTRONIC-100.

DISOLUCIONES Y REACTIVOS

Disolución de Cu(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M. Preparada por pesada de 0,5553 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se disuelven en 1.000 ml de agua destilada. Se contrasta según (7). A partir de ésta se preparan por diluciones exactas la $2 \cdot 10^{-4}$ M y de $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Disolución de 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína $5 \cdot 10^{-3}$ M. Preparada por pesada de 0,3030 g disueltos en 200 ml de cloroformo. A partir de ésta se prepara por dilución exacta otra más diluida 10^{-3} y $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Disolución de HNO_3 2 M

Disolución de OHN_a 2 M

Disoluciones de sales de diferentes iones ensayados como interferentes.

OBTENCIÓN DE LA DIBROMOXINA

La dibromoxina se preparó según (8). Para ello, en matraz aforado de 500 ml se miden 150 ml de cloroformo rodeándolo de hielo, se añade 10 g de 8-hidroxiquinoleína (oxina).

Por otra parte, se disuelven 4 g de bromo en 50 ml de Cl_3CH , en una vitrina, teniéndolo rodeado de hielo. Se mezcla con la disolución anterior y aparece un precipitado amarillo. Se filtra sobre una placa de vidrio del número 3 separándose el precipitado que se lava con cloroformo frío. Se extrae en un aparato Soxhlet, durante un día con etanol; a continuación, en un cristizador, en benceno caliente a 70°C , se deja enfriar, repitiendo la operación tres veces.

Por evaporación de benceno a temperatura ambiente y siempre en la vitrina de gases, se obtiene la dibromoxina cristalizada en forma de agujas amarillentas.

Se comprueba su pureza, midiendo el p. de f., que debe ser de 196°C .

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO

En embudos de decantación de 50 ml se coloca un volumen medido de muestra de Cu(II), de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,03-0,7 $\mu\text{g/ml}$. Se añade 1 ml de dibromoxina 10^{-3} M en Cl_3CH , 1 ml de OHNa 2 M, se agita. Se añaden los mililitros de agua destilada necesarios para que el volumen de fase acuosa sea 20 ml.

Se extrae con 4 ml de Cl_3CH agitándose durante 3 minutos. Se deja reposar para separar las fases durante 5 minutos y se mide la absorbancia del extracto orgánico a 420 nm.

DISOLUCIÓN DE PLOMO METÁLICO

Se pesan exactamente muestras de orden 0,5 g que se introducen en un erlemeyer de 200 ml, se ataca con HNO_3 1:3, en caliente, con posterior eliminación de acidez y se afora a 250 ml. Se toman 10 ml de esta disolución y se añade 0,2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, se filtra el precipitado, se lava el mismo con pequeñas porciones de agua y se añaden los reactivos mencionados en el procedimiento recomendado, tomándose lectura de las absorbancias.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 están representados los espectros de absorción de los extractos en cloroformo correspondientes al complejo Cu(II)-5,7-

dibromoxina, preparado en la fase acuosa a partir de Cu(II) , $5 \cdot 10^{-6}$ M, dibromoxina $2,5 \cdot 10^{-5}$ M y medio 0,1 M en HCl (curva 1), 0,01 M en HCl (curva 2), a $\text{pH}=6$ (curva 3) y en medio 0,1 M en OHNa (curva 4). Se observa que el complejo presenta un máximo de absorción a 420 nm que aumenta considerablemente su absorbancia al hacerlo el pH. Lo que demuestra que en el medio alcalino se favorece la formación y extracción del complejo. El reactivo en cloroformo, no absorbe en el visible.

A continuación se estudian las principales variables que afectan al proceso de formación y extracción en cloroformo del complejo Cu(II) -dibromoxina.

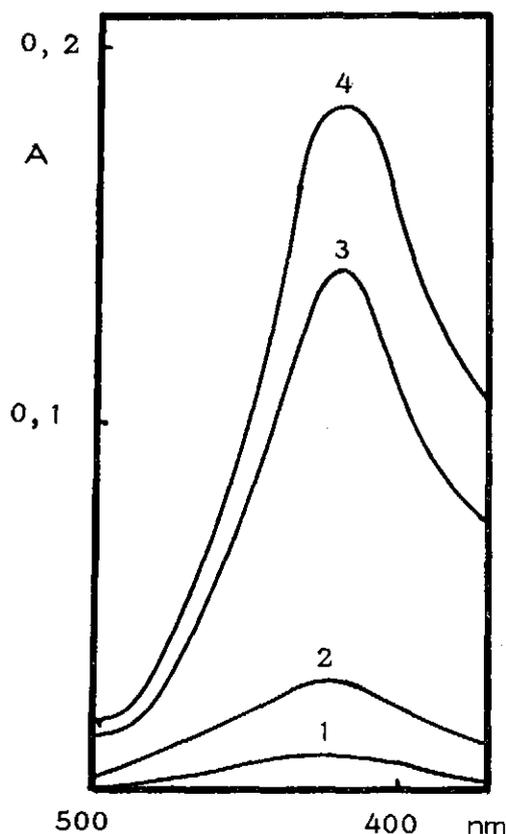


Fig. 1.—Espectros del complejo Cu(II) -dibromoxina extraído en CHCl_3 .

- Curva 1.—0,1 M en ClH.
- Curva 2.—0,01 M en ClH.
- Curva 3.— pH 6.
- Curva 4.—0,1 M en OHNa.

INFLUENCIA DEL PH DEL MEDIO Y CONCENTRACIÓN DE REACTIVO

Para estudiar la influencia del pH del medio en la formación y extracción del compuesto de cobre en dibromoxina se prepararon dos series de experiencias que contenían $\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, dibromoxina en exceso $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y distintos volúmenes de HCl 2 M (fig. 2) o de disolución de OHNa 2 M (fig. 3). El volumen final de fase acuosa es de 20 ml. Se extrae con 4 ml de CHCl_3 . Las absorbancias de los extractos orgánicos se miden a 420 nm. Se observa, que conforme se aumenta la $[\text{H}^+]$ disminuyen las absorbancias en los extractos orgánicos y a partir de medios 0,1 M en ClH la absorbancia es prácticamente nula. Por lo que respecta a las experiencias en medio alcalino puede observarse que las absorbancias aumentan hasta medios $\approx 0,15 \text{ M}$ en OHNa para volver a disminuir rápidamente en medios de alcalinidad superior.

A la vista de estos resultados seleccionamos el medio 0,1 M en OHNa, que conducen además, según hemos comprobado, a una gran reproducibilidad en las medidas de absorbancia.

La influencia de la concentración de la dibromoxina, se estableció con concentraciones crecientes de reactivo dejando constante la de Cu(II) $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; se comprueba que para concentraciones del compuesto orgánico iguales o superiores a relaciones molares dibromoxina/Cu(II) 5:1, las absorbancias permanecen constantes. En lo sucesivo se utiliza una concentración de dibromoxina cinco veces la de Cu(II).

PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN. ESTABILIDAD DEL COMPUESTO EXTRAÍDO

Siguiendo el procedimiento espectrofotométrico recomendado y expuesto en la Parte Experimental, utilizando tres concentraciones distintas de $\text{Cu}^{2+} 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y 10^{-5} M y con relaciones V_a/V_o de ambas fases igual a 4, se determinó el porcentaje de extracción. El valor medio fue superior al 98 %, por lo que puede considerarse como prácticamente cuantitativo.

El estudio sobre la influencia del tiempo de agitación y el necesario para la separación de las fases acuosa y orgánica, señalan que la extracción es rápida y bastan 3 minutos de agitación manual y 5 de reposo para conseguir valores máximos y constantes de absorbancia.

Se ha comprobado que las absorbancias de los extractos orgánicos se mantienen constantes después de seis horas de exposición a la iluminación normal de un laboratorio. Después de 24 horas se advierten disminuciones de aquélla del orden del 1 %.

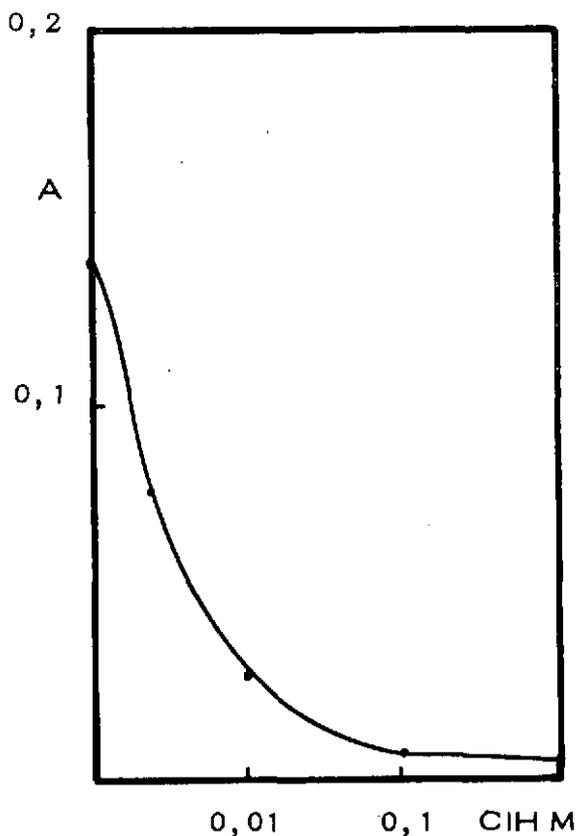


Fig. 2.—Influencia del medio ácido.

ESTEQUIOMETRÍA DEL COMPLEJO EXTRAÍDO

La estequiometría del complejo, Cu(II)-5,7-dibromo, 8-hidroxiquinoleína extraído en cloroformo, se ha realizado con la aplicación del método de las variaciones continuas y de la relación molar.

Para la realización del primer método, se mantiene constante la suma de $[\text{Cu(II)}] + [\text{dibromoxina}] = C_t$, variándose a lo largo de la serie la relación $[\text{Cu(II)}]/C_t$. Todas las muestras se encuentran en medio 0,1 M en OHNa y se sigue el procedimiento recomendado. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la figura 4. Se observa que el punto de corte corresponde a una fracción molar de $\sim 0,32$, lo que implica una estequiometría de 1 Cu(II): 2 dibromoxina.

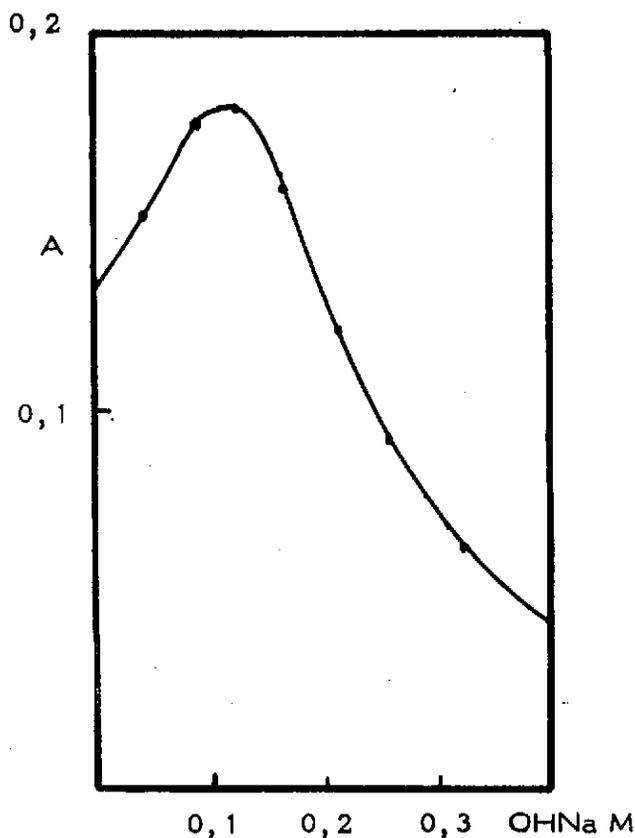


Fig. 3.—Influencia del medio alcalino.

La aplicación del método de la relación molar se efectuó con una serie de muestras en las que se mantuvo constante la concentración de Cu(II) y se fue variando la de dibromoxina, a las que se les aplicó el método recomendado.

En la figura 5 se encuentra la representación de la absorbancia obtenida frente a C_{Cu}/C_L y se comprueba la estequiometría 1:2.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Cu(II). REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para establecer el cumplimiento de la Ley de Beer se prepararon muestras con concentraciones variables de Cu(II) comprendidas entre 0,01 $\mu\text{g/ml}$ y 1,0 $\mu\text{g/ml}$ y se siguió el procedimiento espectrofotomé-

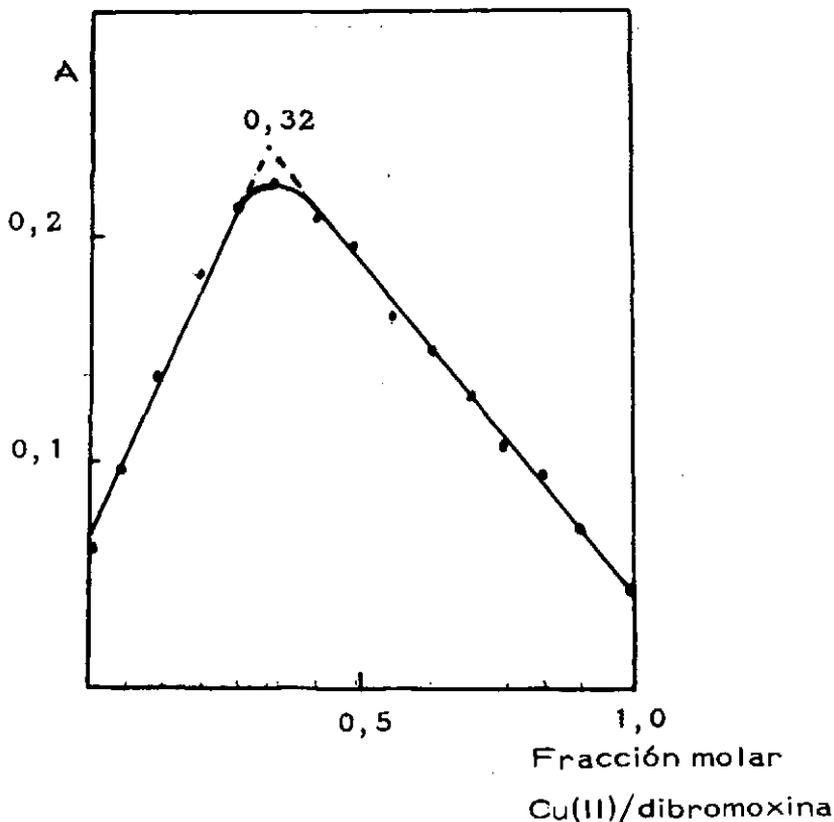


Fig. 4.—Estequiometría del complejo Cu(II)-dibromoxina.
Método de las variaciones continuas.

trico general. Existe relación lineal entre absorbancias de los extractos orgánicos y la concentración de Cu(II) en el intervalo 0,03 a 0,7 $\mu\text{g/ml}$.

La absortividad molar referida a la fase orgánica a 420 nm es de $6,3 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La reproducibilidad del método se calculó por procedimientos estadísticos con la concentración de Cu(II) 0,6 $\mu\text{g/ml}$ efectuando 10 medidas aisladas, para P 95 % la desviación estándar relativa es $\pm 0,24 \%$.

INTERFERENCIAS

De entre los posibles iones interferentes se eligieron aquellos que usualmente se encuentran acompañando más frecuentemente cobre en

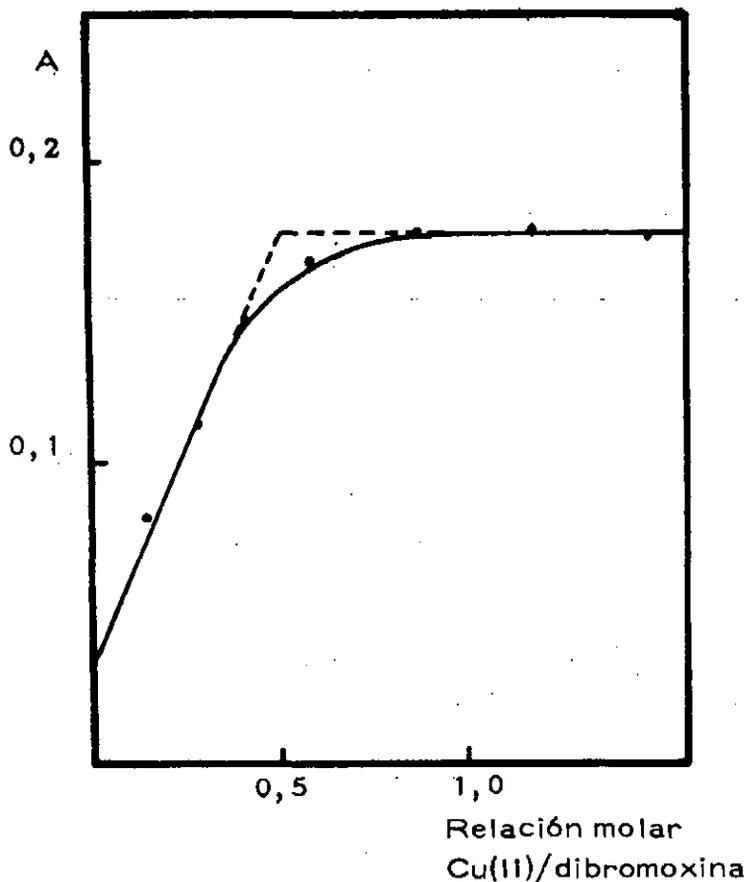


Fig. 5.—Estequiometría del complejo Cu(II)-dibromoxina.
Método de la Relación Molar.

sus minerales y aleaciones y algunos otros que se podía prever pudieron ocasionar interferencias.

El efecto de estos elementos se determinó por comparación de las absorbancias correspondientes a una determinada cantidad de cobre y la que se presenta la misma cantidad de éste en presencia del elemento interferente, siguiendo el procedimiento espectrofotométrico que se propone.

Se considera que el ion interfiere en la determinación de cobre, cuando la medida de la absorbancia tiene una desviación sobre el valor teórico del 3 %. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 1,

en ella puede observarse que no interfiere hasta relaciones molares altas V(V), W(VI), Mo(VI), Ag(I), As(V), Sb(III), Hg(II), Pb(II), Fe(III), Al(III). Interfieren Zn(II), Co(II) y Ni(II).

TABLA 1

PROPORCIONES MAXIMAS DE LOS ELEMENTOS INTERFERENTES
EN LA DETERMINACION DE COBRE 0,6 µg/ml

<i>Elemento</i>	<i>Estado</i>	<i>Cu(II)/ión metálico Relación molar</i>
V (V)	NH ₄ VO ₃	1:1.500
W (VI)	Na ₂ WO ₄	1:500
Mo (VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	1:400
Ag (I)	AgNO ₃	1:1.000
As (V)	HN ₃ AsO ₄	1:1.000
Sb (III)	O ₃ Sb ₂	1:250
Hg (II)	Hg(NO ₃) ₂	1:500
Zn (II)	Zn(NO ₃) ₂	Interfiere
Pb (II) *	Pb(NO ₃) ₂	1:400
Fe (III) **	Fe(NO ₃) ₃	1:500
Al (III) ***	Al(NO ₃) ₃	1:150
Co (II)	Co(NO ₃) ₂	Interfiere
Ni (II)	Ni(NO ₃) ₂	Interfiere

* Después de la adición de (NH₄)₂ H PO₄.

** Después de la adición de ácido ascórbico.

*** Después de la adición de NaF.

DETERMINACIÓN DE COBRE EN PLOMO

Se aplicó el procedimiento descrito en la Parte Experimental para la determinación de cobre en una muestra de plomo certificada por «Dr. Hoepter's Substance for Analysis», denominada «Lead Tecnical VII» de composición:

Pb	99,44 %
Sb	0,38 %
Bi	0,05 %
Sn	0,05 %
Fe	trazas
Zn	no traceable
Cu	0,06 %

Se procede a la disolución de la muestra como ya se describió anteriormente. Como en el certificado sólo menciona 0,06 %, se contrastó por absorción atómica.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

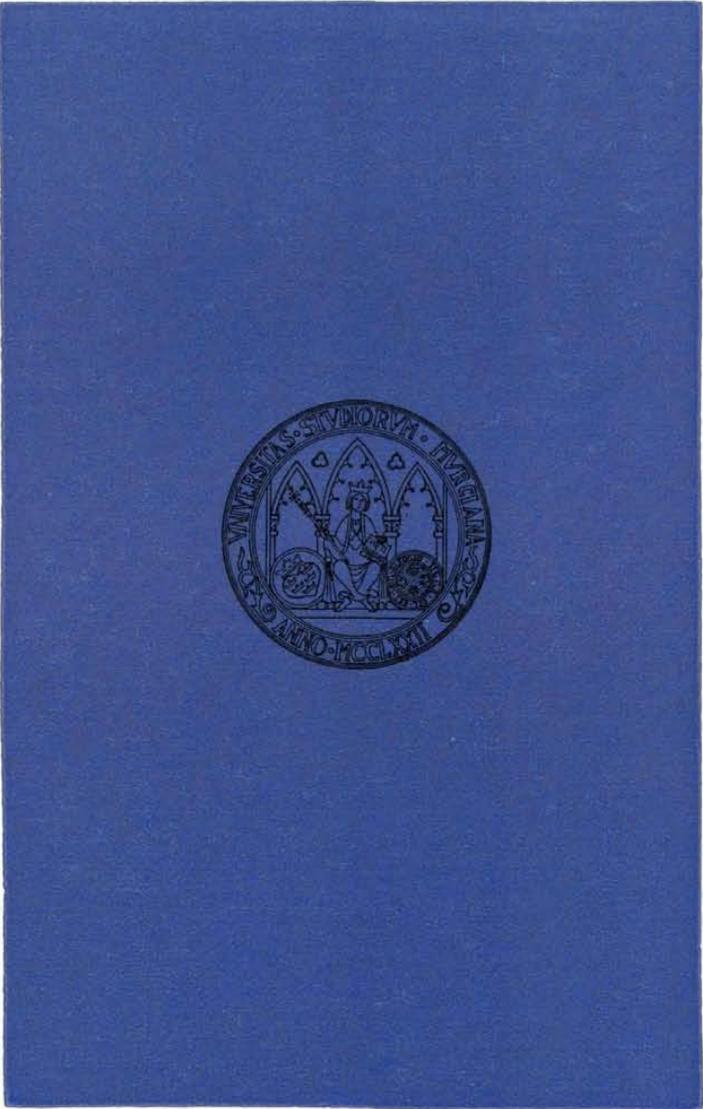
Contenido en cobre según certificado %	Contenido en cobre por A. A. %	Contenido en cobre por el procedimiento recomendado %
0,06	0,056 *	0,053 0,057 0,058

* Valor medio de tres determinaciones.

BIBLIOGRAFIA

- (1), (2) y (8) F. J. WELCHER, *Analytical Reagents*, Ed. Van Nostrand Company, 1947, 324-27, 324 y 323.
- (3) J. P. RILEY y G. TOPPING, *Anal. Chem. Acta.*, 44 (1969), 234-36.
- (4) A. P. KRESHKOV, L. P. SENETSKAYA y T. M. KOSHEVAYA, *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.*, 1968, núm. 58, 291-3.
- (5) A. P. KRESHKOV, L. P. SENTSKAYA y T. M. KOSHEVAYA, *Zh. Anal. Khim.*, 1973, 28 (II), 2238-40.
- (6) A. P. KRESHKOV, L. P. SENTSKAYA y T. M. KOSHEVAYA, *Zh. Anal. Khim.*, 1969, 24 (12), 1790-3.
- (7) G. SCHWARZENBACK y H. F. FLASCHKA, *Complexometric Titrations*, Ed. Methuen and Co., 1969, 252.





NOGUES. Murcia. Platería, 39.-1984

ISSN 0463-9847
Depósito Legal MU. 17.-1958

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

