

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALUMINIO EN
PRESENCIA DE HIERRO CON ERIOCROMOCIANINA R. ENSAYOS
CON UN REACTIVO DECOLORADO

Por

BARRACHINA GOMEZ, M. , GASCO SANCHEZ, L.

FERNANDEZ CELLINI, R.

Este trabajo ha sido publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física Química Serie B-QUIMICA, Tomo LVI (B). - pág. 861. -Núm. 11. - Noviembre 1960.

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Serrano 121, Madrid, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

I N D I C E

	Pág.
1. - INTRODUCCION	1
2. - PARTE EXPERIMENTAL	2
2. 1. - Aparatos	2
2. 2. - Reactivos	2
2. 3. - Decoloración de las soluciones de eriocromocianina R en función del tiempo	3
2. 4. - Decoloración de la eriocromocianina en función de la concentración y del tiempo	4
2. 5. - Ensayos para la obtención de un reactivo decolorado	5
2. 6. - Absorción del complejo aluminio-eriocromocianina-5 en función del tiempo	6
2. 7. - Espectro de absorción del reactivo eriocromocianina-5	6
2. 8. - Curva de tarado con el reactivo eriocromocianina-5 en función del tiempo	6
2. 9. - Efecto del pH sobre la absorción del reactivo eriocromocianina-5 y su complejo con el aluminio	7
2. 10. - Efecto de la agitación en las soluciones que contienen ácido tioglicólico y Fe ^{II}	8
2. 11. - Efecto de la fuerza iónica y de la temperatura	8
2. 12. - Expresión matemática de la decoloración del reactivo eriocromocianina-1	8



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALUMINIO EN
PRESENCIA DE HIERRO CON ERIOCROMOCIANINA R. ENSAYOS
CON UN REACTIVO DECOLORADO

Por

BARRACHINA GOMEZ, M., GASCO SANCHEZ, L.

FERNANDEZ CELLINI, R..

1. - INTRODUCCION

Teniendo necesidad de disponer de un método rápido de determinación de aluminio en aceros al boro (0,1-5 % en aluminio), se hizo una revisión bibliográfica de los métodos analíticos existentes (1) (2), especialmente de los espectrofotométricos. Todos los métodos coinciden en señalar la interferencia del hierro, que se evita por uno de los tres procedimientos siguientes :

Extracción selectiva del complejo aluminio-oxina (3) .

Separación electrolítica del hierro con cátodo de mercurio (4) (5).

Enmascaramiento del hierro en estado divalente (6) (7) (8) (9).

Los reactivos más empleados para la determinación espectrofotométrica del aluminio son : la eriocromocianina R, el aluminón y la oxina. Los dos primeros son colorantes derivados del trifenilmetano y forman lacas con el aluminio (10). La oxina forma un complejo amarillo que se extrae con cloroformo (3) (11).

La eriocromocianina R es el reactivo más empleado en la determinación espectrofotométrica de aluminio en presencia de hierro porque no requiere separación previa. Entre los métodos que emplean este reactivo se eligió el descrito por U. T. Hill, debido a su simplicidad operatoria (8). Los ensayos realizados por nosotros pusieron de manifiesto, de acuerdo con los antecedentes bibliográficos, que la obtención de resultados reproducibles con la eriocromocianina R no es un problema tan sencillo como se indica en el trabajo de U. T. Hill.

Debido al comportamiento anómalo del coeficiente de extinción de las soluciones acuosas de la eriocromocianina en función del tiempo (6) y de la pérdida de su capacidad de reacción o envejecimiento, se han propuesto en la bibliografía un gran número de técnicas operatorias para formar la laca con el aluminio (12), cuyas características se describen esquemáticamente a continuación :

El tiempo necesario para obtener medidas reproducibles oscila, según diversos autores, entre 0,5 y 20 horas a partir de la adición de reactivos (12).

Se admite que el reactivo existe en dos formas : la activa, presente en medio ácido, de color naranja, y la inactiva, existente en medio neutro, de color amarillo (reactivo envejecido).

Algunos autores, para acortar el tiempo de espera para efectuar las medidas, forman la laca a pH 2,5-3,5 y miden a pH 5,5-6,0.

El presente trabajo aporta datos experimentales de interés para esclarecer el peculiar comportamiento de este reactivo tan importante en la determinación espectrofotométrica de aluminio en presencia de hierro.

2. - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. - Aparatos.

Espectrofotómetro Beckman mod. D.U. con cubetas de 1 cm. de paso de luz.

Potenciómetro Beckman mod. G con electrodo de vidrio.

2.2. - Reactivos.

Solución de ácido tioglicólico al 5 por ciento. - Diluir 5 ml de ácido tioglicólico Schuchard del 80 por ciento en unos 200 ml de agua destilada, ajustar a pH 6 con NaOH del 40 por ciento y aforar a 1 litro.

Solución reguladora de pH 6. - Disolver 320 g de acetato amónico p.a. y diluir hasta un volumen de 950 ml, ajustar a pH 6 con NH_4OH o ácido acético concentrado y aforar a 1 litro.

Solución de eriocromocianina-1. - Disolver en agua 25 g de NaCl p. a. , 25 g de NH_4NO_3 p. a. , 0,75 g de eriocromocianina R Fluka, añadir 2 ml. de HNO_3 concentrado y aforar a 1 litro.

Solución de eriocromocianina-2. - Disolver en agua 25 g de NaCl p. a. , 25 g de NH_4NO_3 p. a. , 1 g de eriocromocianina R, diluir a 900 ml con agua destilada, añadir 5 ml de ácido tioglicólico, llevar a pH 6 con NH_4OH y aforar a 1 litro.

Solución de eriocromocianina-3. - Preparada similarmente a la anterior, pero sin añadir cloruro sódico ni nitrato amónico.

Solución de eriocromocianina-4. - Similar a la anterior y expuesta a la luz solar durante varios días.

Solución de eriocromocianina-5. - Disolver en agua 1 g. de eriocromocianina Fluka y 10 g de clorhidrato de hidroxilamina Riser p. a. , diluir a 900 ml con agua, llevar a pH 5,5 con NH_4OH y aforar a 1 litro. Usar el reactivo después de un día de su preparación.

2.3. - Decoloración de las soluciones de eriocromocianina R en función del tiempo.

Siguiendo el método de U. T. Hill (8) no se consiguieron resultados reproducibles. La falta de reproducibilidad observada fué puesta de manifiesto que era debida principalmente a la inestabilidad del reactivo durante las primeras horas que siguen a la adición de la solución reguladora.

En la figura 1 se representan las absorciones de la laca eriocromocianina-aluminio ($40 \mu\text{g}$) y del blanco de reactivos, en función del tiempo transcurrido a partir de la adición de la solución reguladora. Las muestras fueron preparadas añadiendo los reactivos en el siguiente orden: solución patrón de aluminio, 50 ml de ácido tioglicólico al 5 por 1.000, 10 ml de eriocromocianina-1, 10 ml de solución reguladora, aforando a 100 ml. Se comprobó que el pH final era de 5,4 y se realizaron las medidas a $538 \text{ m}\mu$.

De la observación de la figura 1 se deduce:

1º La solución ácida del reactivo es inestable y se decolora fuertemente durante las 8 primeras horas después de ajustar el pH a 5,4 alcanzando una zona de casi completa estabilidad después de las 18-20 horas (curva II).

2º El complejo eriocromocianina-aluminio se decolora (curva I) de forma semejante al reactivo, aunque no exactamente igual, como lo demuestra la curva III.

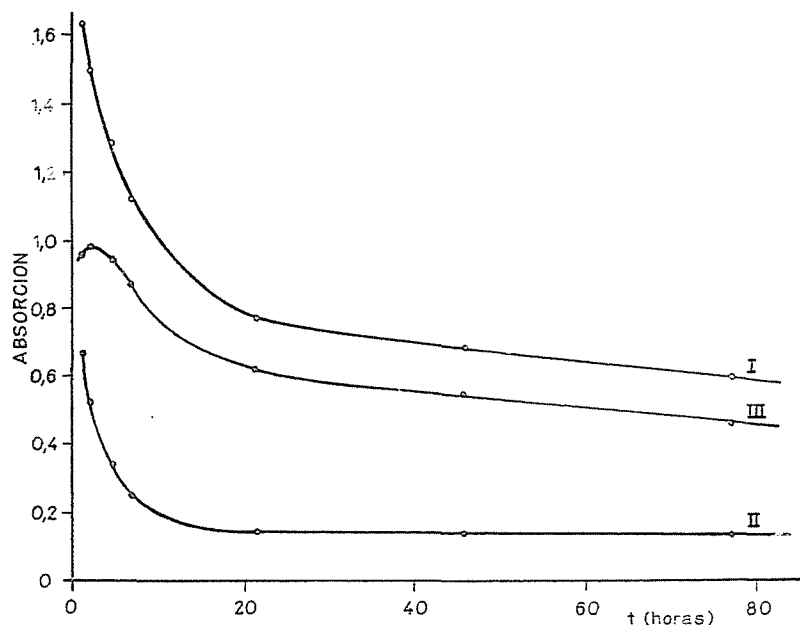


Figura 1.

Absorción en función del tiempo de la eriocromocianina-1 a pH 5,4

- I. - Complejo eriocromocianina-1 - aluminio (40 μg) comparado frente a agua destilada.
- II. - Reactivo eriocromocianina-1 comparado frente a agua destilada.
- III. - Diferencia de absorciones entre I y II.

De lo anteriormente expuesto resulta que la absorción debida al complejo no se mantiene constante durante las primeras horas, a causa de la diferente cinética de decoloración del reactivo combinado con el aluminio y el no combinado, siendo ésta la causa principal de la falta de reproducibilidad de los resultados observados en todos aquellos métodos que miden durante las primeras horas. También contribuye a la falta de reproducibilidad el influjo diverso que ejercen los distintos iones sobre la cinética de decoloración del reactivo.

Se observó que las soluciones de eriocromocianina empleadas como blancos (curva II) después de las 20 horas reaccionan con el aluminio. Esto sugirió la idea de preparar un reactivo previamente decolorado, con el fin de eliminar las irregularidades observadas en la absorción del reactivo durante las primeras horas.

2.4. - Decoloración de la eriocromocianina en función de la concentración y del tiempo.

En la tabla I se dan los resultados de decoloración del reactivo eriocromocianina-1 para distintas concentraciones del mismo. Los ensayos se realizaron tomando cantidades crecientes del reactivo, añadiendo 10 ml de solución reguladora, 50 ml de ácido tioglicólico al 5 por 1.000 y aforando a 100 ml. Las lecturas de la absorción se realizaron a 538 m μ .

T A B L A I

Decoloración de la eriocromocianina-1 en función de su concentración

Ml. Erio 1	D. O. 30 min.	D. O. 55 hr.	% DECOLORACION		
			7,5 horas	27,5 horas	55 horas
2,5	0,137	0,045	45,3	57,7	59,9
5	0,233	0,098	37,4	53,3	58,0
10	0,411	0,214	34,2	45,5	48,9
15	0,535	0,327	26,2	38,3	38,9
25	0,752	0,555	14,2	26,0	26,2

De la tabla I se deduce que la absorción de las soluciones concentradas del reactivo no siguen la ley de Beer, pero la siguen las soluciones decoloradas que de ella se obtienen.

El reactivo concentrado se decolora menos que el diluído. Este efecto es sólo aparente, puesto que el reactivo concentrado por no seguir la ley de Beer presenta inicialmente absorciones interiores a las correspondientes a su concentración.

2.5. - Ensayos para la obtención de un reactivo decolorado.

Con objeto de obtener un reactivo decolorado de concentración adecuada para fines espectrofotométricos, se ensayaron varios métodos de decoloración con los reactivos números 2, 3, 4 y 5 reseñados en el párrafo 2.2.

El estudio de las curvas de decoloración de estos reactivos, realizado de modo semejante al indicado en 2.3 y 2.4, nos llevó a la conclusión de que el reactivo eriocromocianina-5 era el más indicado por reunir las siguientes ventajas :

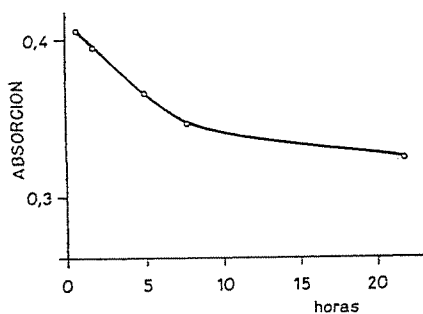


Figura 2

Absorción en función del tiempo del complejo eriocromocianina-5 - aluminio (20 μg).

Si se compara con la curva III de la figura 1 se observa que hemos eliminado la parte irregular de la curva de decoloración que tiene lugar durante las primeras horas, lo que representa una gran ventaja sobre el reactivo sin decolorar. La pendiente de la curva de decoloración del complejo eriocromocianina-1 - aluminio (20 μg) después de su estabilización a las 20 horas es $\delta A / \delta t = - 2,9 \times 10^{-3}$ unidades/hora.

En el caso del reactivo eriocromocianina-5 se obtiene una pendiente $\delta A / \delta t = - 2,7 \times 10^{-3}$ unidades/hora, lo que indica que el reactivo eriocromocianina-1 una vez decolorado y eriocromocianina-5 tienen comportamiento análogo.

2.7. - Espectro de absorción del reactivo eriocromocianina-5

En la figura 3 se representan los espectros de absorción del reactivo y de sus complejos con el hierro y el aluminio.

2.8. - Curva de tarado con el reactivo eriocromocianina-5 en función del tiempo.

Se ha construido una curva de tarado añadiendo en matraces aforados de 100 ml cantidades crecientes de aluminio, 50 ml de ácido tioglicólico al 5 por 1.000, 25 ml de eriocromocianina-5 y 10 ml de solución reguladora, y se ha diluido a 100 ml. Se han realizado medidas a tiempos diferentes, a 538 $\text{m}\mu$, comparando frente al blanco de reactivo. Los resultados se indican en la tabla II.

La absorción del complejo eriocromocianina-5 - aluminio es algo menor que la del reactivo sin decolorar, sigue la ley de Beer y está poco afectado por el factor tiempo.

Está muy decolorado con respecto a la eriocromocianina-1. El clorhidrato de hidroxilamina que contiene reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} sin necesidad de consumir ácido tioglicólico y produce un efecto tampón a pH 6.

2.6. - Absorción del complejo aluminio-eriocromocianina-5 en función del tiempo.

En la figura 2 se indica la variación de la absorción del complejo eriocromocianina-5 - aluminio (20 μg), empleando como solución de referencia el reactivo.

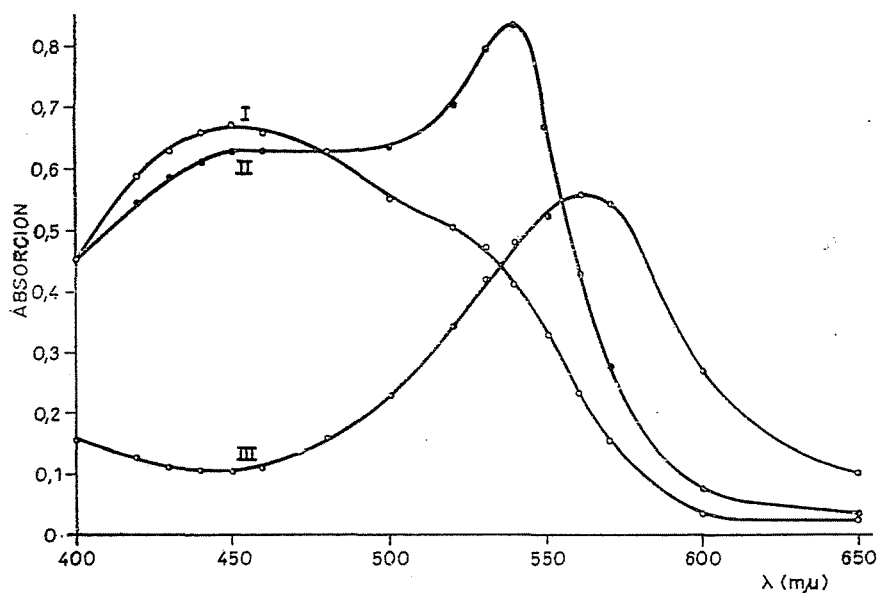


Figura 3

Espectros de Absorción : I. - Reactivo eriocromocianina-5
 II. - Eriocromocianina-5 - aluminio (20 μ g).
 III. - Eriocromocianina-5 - hierro (20 μ g).

T A B L A II

Absorciones del complejo de aluminio-eriocromocianina-5 en función del tiempo y de la concentración de aluminio

μ gAl	T I E M P O				
	0,75 h.	1,75 h.	5 h.	8 h.	22 h.
10	0,174	0,162	0,160	0,150	0,139
20	0,380	0,368	0,360	0,352	0,322
30	0,587	0,570	0,551	0,534	0,510
40	0,770	0,740	0,730	0,710	0,695
50	0,967	0,940	0,920	0,902	0,857
60	1,158	1,131	1,120	1,104	1,074

2.9. - Efecto del pH sobre la absorción del reactivo eriocromocianina-5 y su complejo con el aluminio.

En la figura 4 se ve que el reactivo decolorado que empleamos no forma laca con el aluminio a pH inferior a 4,5, presentando una zona de relativa independencia de la absorción al pH entre 5,5 y 6,0.

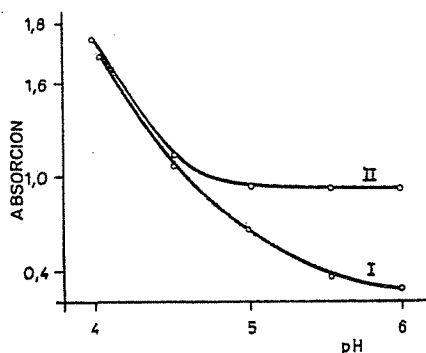


Figura 4

Absorción de la eriocromocianina-5 y su complejo con el aluminio en función del pH.

I. - Eriocromocianina-5

II. - Eriocromocianina-5-aluminio (40 μ g).

bastante considerable y totalmente incontrolable.

2. 11. - Efecto de la fuerza iónica y de la temperatura.

Hemos comprobado que cantidades de 1 g de cloruro sódico o nitrato amónico, posibles sales procedentes de la disolución de los aceros, no afectan a la formación del complejo eriocromocianina-5 - aluminio.

Las medidas de absorción realizadas entre 15 y 30 °C han puesto de manifiesto que la eriocromocianina-5 y su complejo con el aluminio tienen un coeficiente de variación de la absorción por grado centígrado del orden de 0,0035, para una densidad óptica de 0,30 a 1,08. Este coeficiente tiene el mismo valor para el reactivo que para su complejo.

2. 12. - Expresión matemática de la decoloración del reactivo eriocromocianina-1.

La curva de decoloración de la eriocromocianina-1 en función del tiempo es una típica curva exponencial decreciente que alcanza un valor constante de las 20 horas (ver fig. 1, curva I).

Por semejanza con el fenómeno de la desintegración de los cuerpos radiactivos se ha formulado la siguiente ecuación para describir el comportamiento de la absorción del reactivo en función del tiempo :

$$A = A_0 \left[e^{-kt} + R (1 - e^{-kt}) \right]$$

2. 10. - Efecto de la agitación en las soluciones que contienen ácido tioglicólico y Fe^{II}.

Hemos observado el efecto que produce la agitación sobre el color del ácido tioglicólico-Fe^{II}, citado por Dozinel y otros (7), consistente en el aumento de la absorción a causa de los complejos férricos coloreados formados por oxidación de las sales ferrosas, producida por el oxígeno del aire. Esta coloración adicional desaparece al dejar las soluciones en reposo. Por lo tanto, es necesario esperar durante 10 minutos, después de haber llenado las cubetas, para efectuar las medidas.

Si no se tiene en cuenta la indicación anterior, las absorciones medidas pueden estar afectadas de un error por exceso

donde A_0 es la absorción inicial para $t=0$, A_d la absorción constante del reactivo decolorado después de la 20 horas, $R=A_d/A_0$ y k la constante de semidecoloración.

La figura 5, curva I, representa la curva teórica de decoloración obtenida a partir de la fórmula anterior para los valores de $A_0=0,830$, $A_d=0,169$ y $k=0,288$, mientras que los puntos que figuran en la misma son valores experimentales. La concordancia es notable, indicando con ello que la decoloración de la eriocromocianina da lugar a un compuesto estable cuya formación puede describirse por la curva II, correspondiente al segundo sumando de la ecuación dada.

El compuesto estable obtenido por decoloración de la eriocromocianina sigue reaccionando con el aluminio y es menos sensible a las variables estudiadas que el reactivo sin decolorar.

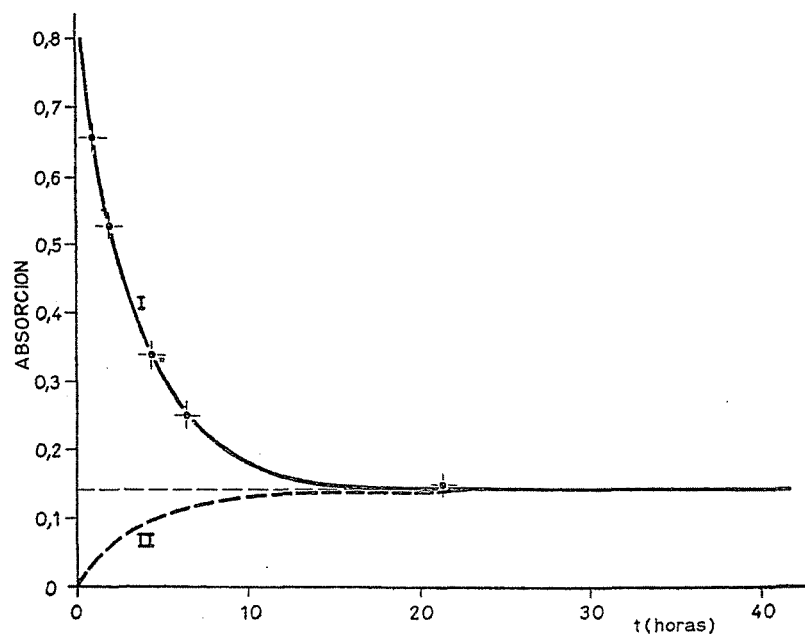


Figura 5.
Interpretación matemática del fenómeno de la decoloración

- I. - Curva teórica de decoloración.
- II. - Curva teórica de formación del compuesto estable.

B I B L I O G R A F I A

1. M. BARRACHINA GOMEZ : Informe División de Química J. E. N.
2. J. A. PEREZ BUSTAMANTE : Informe División de Química J. E. N.
3. A. CLAASSEN, L. BASTINGS y J. VISSER : Anal. Chim. Acta , 10, 373 (1954).
4. M. JEAN : Anal. Chim. Acta , 10, 526 (1954).
5. P. H. SCHOLES y D. VALERIE SMITH : Analyst , 83, 615 (1958)
6. F. RICHTER : Z. anal. Chem. , 126, 426 (1943).
7. CH. DOZINEL : Chim. Anal. , 38, 244 (1956).
8. U. T. HILL : Anal. Chem. , 28, 1419 (1956).
9. H. LILIE y H. ROSIN : Z. anal. Chem. , 160, 261 (1958).
10. F. FEIGL y D. GOLDSTEIN : Anal. Chem. , 29 , 456 (1957).
11. R. G. W. HOLLINGSHEAD: "Oxine and its derivatives", t. I, Butterworths Scien. Publ. , London, 1954, págs. 87-187.
12. H. THALER y F. H. MÜHLBERGER : Z. anal. Chem. , 144, 241 (1955).

J. E. N. 98-DQ/I 29

0086

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid
"Determinación espectrofotométrica de aluminio
en presencia de hierro con eriocromocianina R.
Ensayos con un reactivo decolorado".

BARRACHINA GOMEZ, M., GASCO SANCHEZ, L., FERNANDEZ CELLINI, R. (1962) 10 pp.
5 figs. 12 refs.

Se estudia el comportamiento del coeficiente de extinción de las soluciones acuosas de eriocromocianina R. Se ha encontrado que a pH 5-6 las soluciones ácidas diluidas se decoloran rápidamente siguiendo una ley exponencial (538 m μ). El hecho de que las soluciones decoloradas sigan reaccionando con el aluminio nos ha sugerido el preparar un reactivo más apropiado para fines espectrofotométricos.

J. E. N. 98-DQ/I 29

0086

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid
"Determinación espectrofotométrica de aluminio
en presencia de hierro con eriocromocianina R.
Ensayos con un reactivo decolorado".

BARRACHINA GOMEZ, M., GASCO SANCHEZ, L., FERNANDEZ CELLINI, R. (1962) 10 pp.
5 figs. 12 refs.

Se estudia el comportamiento del coeficiente de extinción de las soluciones acuosas de eriocromocianina R. Se ha encontrado que a pH 5-6 las soluciones ácidas diluidas se decoloran rápidamente siguiendo una ley exponencial (538 m μ). El hecho de que las soluciones decoloradas sigan reaccionando con el aluminio nos ha sugerido el preparar un reactivo más apropiado para fines espectrofotométricos.

J. E. N. 98-DQ/I 29

0086

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid
"Determinación espectrofotométrica de aluminio
en presencia de hierro con eriocromocianina R.
Ensayos con un reactivo decolorado".

BARRACHINA GOMEZ, M., GASCO SANCHEZ, L., FERNANDEZ CELLINI, R. (1962) 10 pp.
5 figs. 12 refs.

Se estudia el comportamiento del coeficiente de extinción de las soluciones acuosas de eriocromocianina R. Se ha encontrado que a pH 5-6 las soluciones ácidas diluidas se decoloran rápidamente siguiendo una ley exponencial (538 m μ). El hecho de que las soluciones decoloradas sigan reaccionando con el aluminio nos ha sugerido el preparar un reactivo más apropiado para fines espectrofotométricos.

J. E. N. 98-DQ/I 29

0086

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid
"Determinación espectrofotométrica de aluminio
en presencia de hierro con eriocromocianina R.
Ensayos con un reactivo decolorado".

BARRACHINA GOMEZ, M., GASCO SANCHEZ, L., FERNANDEZ CELLINI, R. (1962) 10 pp.
5 figs. 12 refs.

Se estudia el comportamiento del coeficiente de extinción de las soluciones acuosas de eriocromocianina R. Se ha encontrado que a pH 5-6 las soluciones ácidas diluidas se decoloran rápidamente siguiendo una ley exponencial (538 m μ). El hecho de que las soluciones decoloradas sigan reaccionando con el aluminio nos ha sugerido el preparar un reactivo más apropiado para fines espectrofotométricos.

Los resultados experimentales de decoloración del reactivo se interpretan suponiendo que el reactivo experimental a pH 5-6 sufre durante las primeras horas una transformación espontánea para dar una forma más estable. Se da también una expresión matemática que se ajusta muy bien a los datos experimentales.

Los resultados experimentales de decoloración del reactivo se interpretan suponiendo que el reactivo experimental pH 5-6 sufre durante las primeras horas una transformación espontánea para dar una forma más estable. Se da también una expresión matemática que se ajusta muy bien a los datos experimentales.

Los resultados experimentales de decoloración del reactivo se interpretan suponiendo que el reactivo experimental a pH 5-6 sufre durante las primeras horas una transformación espontánea para dar una forma más estable. Se da también una expresión matemática que se ajusta muy bien a los datos experimentales.

Los resultados experimentales de decoloración del reactivo se interpretan suponiendo que el reactivo experimental pH 5-6 sufre durante las primeras horas una transformación espontánea para dar una forma más estable. Se da también una expresión matemática que se ajusta muy bien a los datos experimentales.