

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD  
DE CIENCIAS Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C.S.I.C.  
DE GRANADA

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE F<sup>-</sup> POR DECOLO-  
RACION DEL COMPLEJO Zr(IV)-2-QUINIZARINSULFONICO

por

F. CAPITAN y A. GUIRAUM

Al estudiar el complejo Zr (IV)-2-Quinizarinsulfónico tal como quedó en un trabajo anterior (1), pudimos observar que la adición de ión F<sup>-</sup> decolora el complejo rojo Zr(IV)-2-Quinizarinsulfónico.

El conocimiento de este hecho nos indujo a estudiar la posibilidad de utilizarlo como base de un nuevo procedimiento cuantitativo de determinación de microcantidades de fluoruros.

Las experiencias realizadas y los principales datos obtenidos se resumen a continuación:

## I. PARTE EXPERIMENTAL

### 1.1.—Reactivos y aparatos empleados

*Solución de Flururo.*—Se preparó pesando 0,221 gr. de flururo sódico  
Ri  
ml. = 0'1 mgr. F<sup>-</sup>).

*Solución del Reactivo.*—Se preparó, siempre que fue necesaria, por disolución de 0'320 gr. de ácido 2-Quinizarinsulfónico B. D. H. en 1 litro de agua bidestilada.

*Solución de Zr(IV).*—Se preparó por dilución de la disolución madre con agua bidestilada para que fuese de una concentración de 10<sup>-3</sup> M.

*Solución de alcohol Polivinílico.*—Se preparó por disolución de 20 grs. de alcohol Polivinílico Koch-Light Laboratories en 1 litro de agua bidestilada.

*Solución de ClH — SN.*—Se preparó por dilución en agua bidestilada de clorhídrico concentrado Merck R. A.

*Espectrofotómetro.*—Beckman D. U. provisto de fotomultiplicador.

*Termostato.*—Braun Mod. Thermomix II.

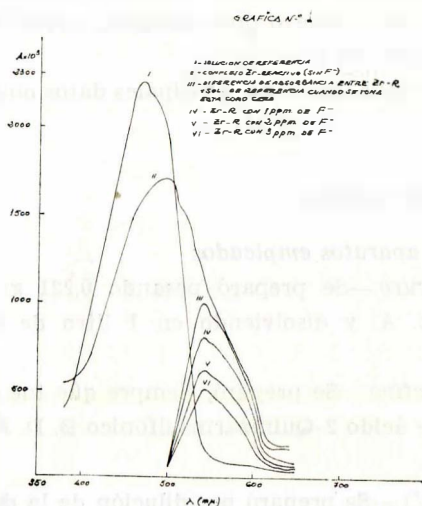
## II. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE CANTIDADES CRECIENTES DE ION $F^-$ SOBRE EL ESPECTRO DEL COMPLEJO $Zr(IV)$ -2-QUINIZARINSULFONICO.

*Solución de referencia.*—Se preparó con 25 c. c. de la disolución de ácido 2-quinizarinsulfónico, añadiendo 10 c. c. de la disolución de alcohol polivinílico, 5 c. c. de  $ClH$  1N y diluyendo con agua bidestilada hasta 50 c. c.

*Solución de complejo  $Zr(IV)$ -2-Quinizarinsulfónico.*—Contenía 10,9 p. p. m. de  $Zr(IV)$ , 10 c. c. de disolución de alcohol polivinílico, 5 c. c. de  $ClH$  1N, 25 c. c. de disolución del Reactivo y agua bidestilada hasta 50 c. c.

Se midieron las absorbancias de estas disoluciones en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 380 m y 650 mu, frente a un blanco constituido por alcohol polivinílico,  $ClH$  y agua, en las mismas cantidades que aquéllas.

Los datos obtenidos se representan en la fig. N.º 1 y forman las curvas I y II. La curva III resulta de representar los valores de las absorbancias medidas frente a la solución de referencia.



A continuación se tomaron tres matraces idénticos que contenían las mismas cantidades y disoluciones que en la solución de complejo antes citada, pero añadidos de 1, 2, 3 p. p. m. de  $F^-$  respectivamente, antes de enrasar con agua bidestilada hasta 50 c. c.

Se estableció el espectro de estas disoluciones utilizando como blanco la solución de referencia. Los resultados obtenidos se representan en la fig. N.º 1 y forman las curvas IV, V, y VI.

En la gráfica N.º 1 se puede ver intuitivamente el descenso producido en las absorbancias del complejo al irle añadiendo cantidades crecientes de  $F^-$ , conservándose al mismo tiempo la máxima absorbancia del complejo, medida frente a reactivo, a la misma longitud de onda de 545  $\mu$ .

### III. ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Zr(IV)-2-QUINIZARINSULFONICO

Antes de estudiar la influencia que pueda ejercer el tiempo sobre la determinación indirecta de  $F^-$  en el complejo Zr(IV)-2-quinizarinsulfónico.

La experiencia fue realizada en las siguientes condiciones:

Se introdujeron en un matraz de 50 c. c. 10,9 p. p. m. de Zr(IV), 10 ml. de disolución de alcohol polivinílico, 5 ml. de ClH 1N, 25 cc. del Reactivo y agua bidestilada hasta el enrase.

Las absorbancias se midieron a una de 545  $\mu$ , frente al blanco constituido por alcohol polivinílico + ClH + Reactivo +  $H_2O$  en las mismas condiciones anteriormente citadas.

Los resultados se resumen en la Tabla N.º 1.

TABLA N.º 1  
A. 10<sup>3</sup>

| Zr(IV)<br>p. p. m. | Tiempo<br>(minutos) |     |     |     |     |     |
|--------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                    | 0                   | 30  | 60  | 90  | 120 | 150 |
| 10,9               | 840                 | 845 | 860 | 860 | 860 | 860 |
| 10,9               | 840                 | 850 | 858 | 845 | 850 | 855 |
| 10,9               | 850                 | 850 | 845 | 850 | 855 | 850 |

De los datos que anteceden se deduce que el complejo Zr(IV)-2-Quinizarinsulfónico es estable al menos durante 150 minutos, en las condiciones experimentales utilizadas.

### IV. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE IONES $F^-$ Y DEL TIEMPO DE OBSERVACION SOBRE LA ABSORBANCIA DEL COMPLEJO Zr(IV)-2-QUINIZARINSULFONICO

Con objeto de establecer si existe una relación lineal entre la decoloración sufrida por el complejo al ir aumentando la concentración  $F^-$ , y, si existe, determinar el intervalo en que tal linealidad se cumple, hemos realizado numerosas experiencias, a las que siguieron otras destinadas a conocer el tiempo que ha de transcurrir para que el ión  $F^-$  presente ejerza plenamente su acción decolorante.

Como resumen de tales experiencias citaremos las siguientes:

Se tomaron 8 matraces aforados de 50 cc. En todos y cada uno de ellos se introdujeron 6 cc. de la disolución de Zr(IV) que contenía 10,9 p. p. m. 10 cc. de alcohol polivinílico al 2%, 5 ml. de ClH 1N, 25 cc. de Reactivo 10-3M. y además 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 p. p. m. de  $F^-$  respectivamente enrasado a continuación mediante agua bidestilada.

La lectura en el espectrofotómetro se realizó después de transcurrida una hora, pues experiencias preliminares demostraron que la acción decolorante del ión  $F^-$  sólo se ejerce totalmente, cuando ha transcurrido una hora y no antes.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla N.º 2 y en Gráfica N.º 2.

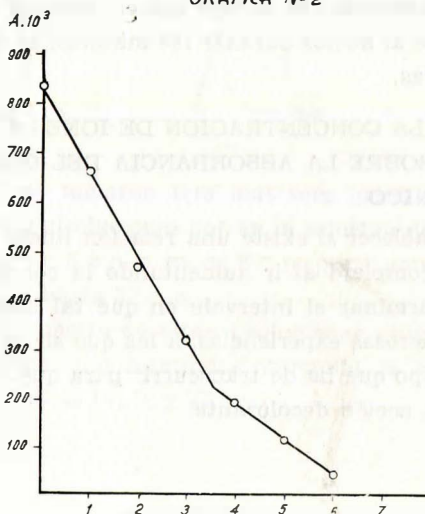
TABLA N.º 2

A. 10<sup>3</sup>

| Tiempo | p. p. m. |     |     |     |     |     |    |    |
|--------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
|        | 0        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6  | 7  |
| 60     | 840      | 665 | 475 | 325 | 200 | 125 | 60 | 35 |
| 90     | 845      | 660 | 480 | 330 | 195 | 120 | 55 | 32 |
| 120    | 845      | 665 | 472 | 325 | 200 | 125 | 55 | 25 |
| 150    | 850      | 665 | 470 | 330 | 200 | 120 | 50 | 30 |

De los datos anteriormente expuestos se deduce que la decoloración del complejo Zr(IV)-2-Quinizarinsulfónico es lineal con respecto a la concentración de ión fluoruro presente sólo en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 3 p. p. m.

GRAFICA N.º 2



## V. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Sobre la disolución del complejo formado en idénticas condiciones experimentales a las anteriormente señaladas, se agregaron las cantidades crecientes de fluoruro necesarias para que la concentración fuese la que se indica en la Tabla N.º 3.

TABLA N.º 3

| Tiempo | p. p. m. |     |     |     |     |     |     |    |
|--------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
|        | 0        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7  |
| 0      | 840      | 630 | 480 | 355 | 250 | 180 | 115 | 65 |
| 30     | 840      | 635 | 480 | 363 | 264 | 195 | 115 | 70 |
| 60     | 845      | 630 | 380 | 360 | 260 | 190 | 115 | 70 |
| 90     | 845      | 635 | 475 | 355 | 255 | 190 | 110 | 60 |

A continuación, y utilizando un termostato, se calentaron las disoluciones durante media hora a una temperatura de 63'5°C, enfriando a continuación hasta temperatura ambiente. Se midieron después sus absorbancias a una longitud de onda de 545  $\mu$ .

La disolución de referencia fue igualmente sometida a la misma temperatura durante el mismo tiempo.

Los datos obtenidos se reflejan en la Tabla N.º 3, de la que se deduce que la calefacción no ejerce ningún efecto favorable en la decoloración del complejo por acción de los iones  $F^-$ , ya que, al ser los valores de las absorbancias ligeramente diferentes de los obtenidos en las experiencias sin calefacción previa, no es aquella tan perfectamente lineal, destacando el hecho observado de que al cabo de 90 minutos de calefacción empieza a aparecer en la disolución una turbidez que impide realizar las medidas espectrofotométricas, fenómeno que no ocurría cuando la disolución no se sometía a calefacción.

## VI. METODO QUE SE PROPONE

Las diversas experiencias realizadas nos permiten recomendar el siguiente:

Se introducen en un matraz aforado de 50 cc. 10'9 p. p. m. de Zr(IV), 10 cc. de alcohol polivinílico al 2%, 5 c. c. de ClH 1N, 25 c. c. de la disolución de Reactivo 10-3M. A continuación se agrega el volumen necesario de la disolución de fluoruro, para que su contenido en ión  $F^-$ , esté comprendido entre 0 y 3'5 p. p. m., y agua bidestilada hasta el enrase. Se deja en reposo

Asimismo el valor medio tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre  $1'010 \pm 0'115 \times 2'262$  o sea entre  $0'984$  y  $1'036$ .

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser: 2'57%.

### VIII. INTERFERENCIA PRODUCIDA POR EL IÓN $\text{SO}_4^{=}$ EN LA DETERMINACION INDIRECTA DE $\text{F}^-$

Para ver la interferencia producida por el ión  $\text{SO}_4^{=}$  en la determinación indirecta de fluoruros se realizaron dos experiencias.

Tanto en la primera como en la segunda experiencia, se introdujeron en un matraz aforado de 50 c. c.  $10'9$  p. p., de Zr(IV), 10 c. c. de alcohol polivinílico, 5 c. c. de ClH-1N, 25 c. c. de la disolución del Reactivo, 1 p. p. m. de ión  $\text{F}^-$  en la primera experiencia y 2 p. p. m. de  $\text{F}^-$  en la segunda. Del Interferente ( $\text{SO}_4^{=}$ ) se introdujeron 25, 50, 100, 200, 250, 300, y 400 p. p. m. respectivamente, enrasando con agua bidestilada. Las disoluciones se dejaron en reposo durante una hora y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 545  $\mu$ .

Como blanco se tomó 25 c. c. de reactivo, 5 c. c. de ClH-1N c. c. de alcohol polivinílico y agua bidestilada hasta 50 c. c.

Los datos obtenidos se resumen en las Tablas N.ºs. 6 y 7.

• TABLA N.º 5

| $\text{F}^-$<br>Puesto<br>p. p. m. | $\text{SO}_4^{=}$<br>Puesto<br>p. p. m. | A. 103<br>Leídas | Diferencias<br>A. 103 | $\text{F}^-$<br>Hallado<br>p. p. m. | Diferencia<br>$\text{F}^-$<br>p. p. m. | Error<br>% |
|------------------------------------|---|------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|------------|
| 1                                  | 0                                       | 680              | 0                     | 1                                   | 0                                      | 0          |
| 1                                  | 25                                      | 670              | 10                    | 1,08                                | 0,08                                   | 8          |
| 1                                  | 50                                      | 660              | 20                    | 1,15                                | 0,15                                   | 15         |
| 1                                  | 100                                     | 645              | 35                    | 1,22                                | 0,22                                   | 22         |
| 1                                  | 200                                     | 625              | 55                    | 1,32                                | 0,32                                   | 32         |
| 1                                  | 250                                     | 615              | 65                    | 1,38                                | 0,38                                   | 38         |
| 1                                  | 300                                     | 605              | 75                    | 1,44                                | 0,44                                   | 44         |
| 1                                  | 400                                     | 585              | 95                    | 1,58                                | 0,58                                   | 58         |

TABLA N.º 6

| F-<br>Puesto<br>p. p. m. | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup><br>Puesto<br>p. p. m. | A. 10 <sup>3</sup><br>Leidas | Diferencia<br>A. 10 <sup>3</sup> | F-<br>Hallado<br>p. p. m. | Diferencias<br>F-<br>(p. p. m.) | Error<br>% |
|--------------------------|--|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------|
| 2                        | 0  | 515                          | 0                                | 2                         | 0                               | 0          |
| 2                        | 25   | 504                          | 11                               | 2,10                      | 0,10                            | 5          |
| 2                        | 50   | 490                          | 25                               | 2,17                      | 0,17                            | 8,5        |
| 2                        | 100  | 480                          | 35                               | 2,25                      | 0,25                            | 12,5       |
| 2                        | 200  | 460                          | 55                               | 2,37                      | 0,37                            | 18,5       |
| 2                        | 250  | 450                          | 65                               | 2,45                      | 0,45                            | 22,5       |
| 2                        | 300  | 440                          | 75                               | 2,50                      | 0,50                            | 25,0       |
| 2                        | 400  | 420                          | 95                               | 2,62                      | 0,62                            | 31,0       |

Se deduce, en consecuencia que la presencia de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> en cantidades superiores a 25 p. p. m. origina un error muy notable en la determinación de 1 y 2 p. p. m. de F<sup>-</sup>. La presencia de notables cantidades de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> obliga en consecuencia a una previa separación de F<sup>-</sup> lo que puede conseguirse por el clásico método de Willard y Winter.

## RESUMEN

Se propone un método para la determinación espectrofotométrica de F<sup>-</sup> mediante la decoloración del complejo Zr(IV)-2Quinizarinsulfónico, en medio acuoso y en presencia de Alcohol polivinílico como estabilizador, en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 3,5 p. p. m., estableciéndose el error y la reproducibilidad del mismo, y estudiándose la interferencia producida por el anión SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## SUMMARY

A method for the spectrophotometric determination of F<sup>-</sup> by means of the decolorizing of the Zr(IV)-2Quinizarin Sulphonic complex, in aqueous medium and in the presence of polyvinyl alcohol as a stabilizer in the concentrations range from 1 to 3,5 p. p. m., is proposed. At the same time the reproducibility and error of the method are established. The interference caused by the presence of the anion SO<sub>4</sub><sup>-</sup> are studied.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—F. Capitán y A. Guiraum. Rev. Univ. Ind. Santander (Bucaramanga) (pendiente de publicación).