

# TRABAJOS DE COLABORACION

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

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ca(II) MEDIANTE ANTRAPURPURINA. II. EMPLEO DE MEDIO HIDROALCOHOLICO

por

F CAPITÁN Y M. ROMÁN

Ars Pharm. IX, 1-2 (1968)

En un trabajo anterior (1) en el que estudiamos la reaccionabilidad de la Antrapurpurina frente a 48 iones demostramos que, en determinadas condiciones operatorias, la sensibilidad de la reacción con el catión  $\text{Ca}^{++}$  es muy notable ( $D = 10^{-6'4}$ ), en un trabajo posterior (2) dimos a conocer un nuevo método de determinación espectrofotométrica de  $\text{Ca}^{++}$  basado en la anterior reacción. En las experiencias que realizamos para establecer el mencionado método pudimos comprobar la gran influencia que ejerce el medio operatorio por lo que creímos conveniente estudiar tal determinación en diversos medios, concretamente en medio acuoso, hidroalcohólico y alcohólico. En el citado trabajo (2) resumimos los datos obtenidos cuando el medio es acuoso y en la presente comunicación los que se obtienen en medio hidroalcohólico.

### PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### ESPECTRO DE ABSORCION DEL REACTIVO Y DEL COMPLEJO EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

Se han establecido con objeto de conocer el efecto que ejerce la presencia de cantidades muy notables de alcohol.

Las condiciones experimentales empleadas fueron, en resumen, las siguientes

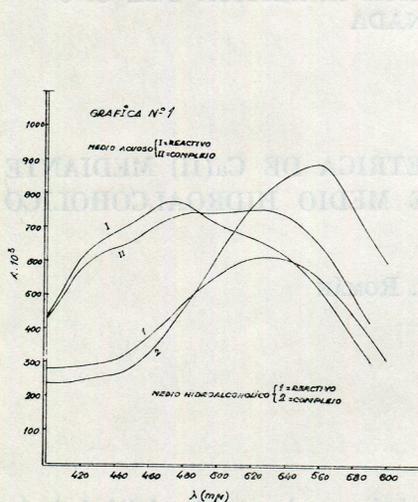
*Disolución de Ca (II).*—2 c.c. de la disolución obtenida tomando 1 c.c. de la disolución madre de Calcio (que contenía 5'1651 gr/litro) diluída a 100 c.c.

*Disolución de Reactivo.*—2 c.c. de la disolución etanólica al 0'61 gr/litro, de Antrapurpurina Michrome E. Gurr en alcohol étílico DoesderR de 99'5°

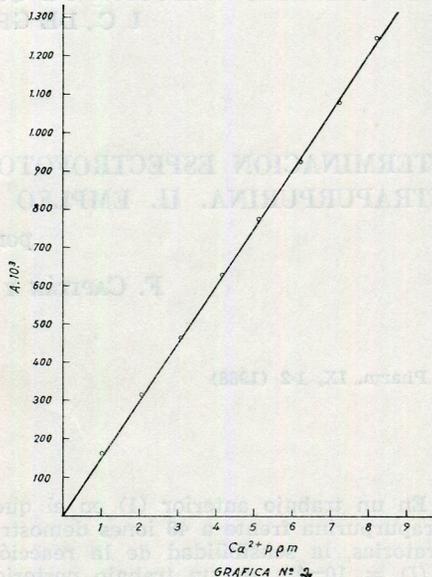
*Disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .*—0'2 c.c. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 N Dilución hasta 50 c.c. mediante etanol.

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

Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica Número 1, en la que para mejor comprensión se han representado también los datos del espectro del Reactivo y Complejo en medio acuoso.



(R-11-)



(R-12-68)

La comparación de los espectros demuestra que la presencia de alcohol ejerce un efecto batocrómico tanto sobre la longitud de onda máxima del espectro del Reactivo como del Complejo.

Por otra parte los valores de las absorbancias correspondientes a tales longitudes de onda máxima son menores para el Reactivo y mayores para el Complejo cuando se utiliza etanol como diluyente.

Un dato a nuestro juicio es digno de destacar y es que la máxima diferencia de absorbancia de los espectros, se da a 560  $m\mu$ , que es la misma longitud de onda a la que se daba la máxima diferencia también cuando empleábamos agua como diluyente. Sin embargo esta diferencia de absorbancia es notablemente mayor cuando el diluyente es alcohol.

#### ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Y CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER

Se estableció empleando matraces de 50 c.c. que contenían las concentraciones de  $Ca(II)$  que se indica en la siguiente Tabla núm. 1. Se añadieron a cada disolución y en este orden, 7 c.c. de disolución de Reactivo al 0'61 gr/litro en etanol y 0'7 c.c. de  $NH_4OH$  2 N y etanol hasta el enrase. Se operó a una  $\lambda$  de 560  $m\mu$  y como blanco Reactivo en las mismas condiciones.

En la misma Tabla se resumen los datos obtenidos en los tiempos de observación indicados.

T A B L A N ° 1

A. 10 <sup>5</sup>					
Ca <sup>2+</sup> (ppm)	5 m	1 h. 15 m.	2 h.	3 h.	3 h. 30 m.
1,03	156	159	157	158	162
2,06	312	320	317	327	325
3,10	462	468	468	475	470
4,13	624	628	628	628	635
5,16	770	775	778	782	785
6,20	920	922	930	930	932
7,23	1068	1074	1076	1078	1079
8,26	1257	1245	1247	1252	1255

Los datos que anteceden demuestran que la estabilidad del Complejo es buena y en especial si se opera dentro de la hora o dos horas siguientes a la adición de los reactivos.

A nuestro parecer un dato muy interesante de resaltar es, que si bien la estabilidad no es superior con relación a la hallada empleando un medio acuoso los valores de las absorbancias son notablemente superiores para una determinada concentración de Ca(II) cuando se opera en medio hidroalcohólico.

O en otros términos El Reactivo posee una mayor sensibilidad espectrofotométrica cuanto mayor es la proporción de alcohol, es decir, cuanto menor es la de agua presente.

En la gráfica número 2 se representan los valores de las absorbancias obtenidas para un tiempo de 1 hora 15 minutos.

En la presente Gráfica se observa un notable cumplimiento de la Ley de Beer dentro del intervalo de concentración de Ca(II) experimentales, es decir de 1 a 8 ppm. aproximadamente.

## M E T O D O

Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c., el volumen de disolución de Ca(II), que previamente habrá sido neutralizado, necesario para que su contenido en Ca(II) esté comprendido entre 1 y 8 ppm. Se le agregan 7 c.c. de la disolución de Reactivo al 0,61 g/litro en etanol, 0,7 c.c. de NH<sub>4</sub>OH 2 N., y etanol hasta el enrase. Se deja en reposo durante 1 hora y se mide la absorbancia de la disolución a una  $\lambda$  de 560 m $\mu$ .

La recta patrón se establece con disoluciones de Ca(II) de concentración comprendida entre 1 y 8 ppm. tratadas en forma idéntica a la muestra problema.

## ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

### ERROR

Por razones de conveniencia se estableció en las mismas condiciones citadas pero operando a los 45 minutos de realizada la mezcla de Reactivo, tiempo en el que como se demuestra anteriormente la estabilidad del Complejo no es todavía óptima.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una  $\lambda$  de 560  $m\mu$ .

La línea patrón se estableció con las absorbancias leídas para las concentraciones de Ca(II) siguientes 1,03, 2,06, 3,10, 4,13, 5,16, 6,20 y 7,23 ppm., que fueron 150, 312, 460, 625, 755, 897 y 1.073 (A.10<sup>3</sup>).

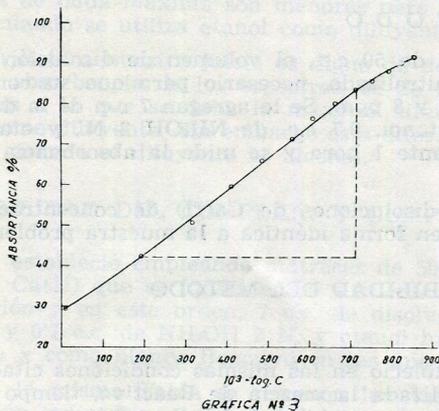
En las mismas condiciones y según se resume en la siguiente Tabla núm. 2 los resultados obtenidos fueron

T A B L A N ° 2

Ca <sup>2+</sup> puesto (ppm)	Absorbancias obser. (A. 103)	Ca <sup>2+</sup> hallado	Diferencia (ppm)	Error %
1,03	150	1,00	0,03	2,91
1,55	238	1,60	0,05	3,22
2,06	314	2,12	0,06	2,94
2,58	393	2,62	0,04	1,55
3,10	464	3,14	0,04	1,28
3,61	545	3,67	0,06	1,66
4,13	628	4,20	0,07	1,69
4,65	702	4,70	0,05	1,07
5,16	780	5,25	0,09	1,74
5,68	846	5,70	0,02	0,35
6,20	926	6,25	0,05	0,80
6,71	1012	6,82	0,11	1,63
7,23	1087	7,31	0,08	1,1

Los resultados obtenidos demuestran que el mínimo error se obtiene para concentraciones de Ca(II) comprendidas entre 2,5 y 7 ppm.

Teniendo en cuenta los datos de mayor sensibilidad en medio alcohólico anteriormente señalados, los errores son algo menos elevados comparados con los obtenidos en medio acuoso.



(R-13-68)

La representación gráfica de Ringbon —Gráfica núm. 3— (Absorbancias frente a  $\log C$ ) permite deducir que el intervalo de concentración de Ca(II) para el que el error es mínimo, operando en las condiciones antes descritas, es el comprendido entre 1,5 y 5,5 ppm.

#### REPRODUCIBILIDAD

La reproducibilidad del método se estableció para dos concentraciones distintas de Calcio 4,13 y 5,16 ppm. respectivamente.

Las experiencias se realizaron en idénticas condiciones que las anteriormente empleadas, y los resultados obtenidos se resumen en las siguientes Tablas núm. 3 y 4.

T A B L A N.º 3

Ca <sup>2+</sup> puesto (ppm)	A. 10 <sup>3</sup> Obser	Ca <sup>2+</sup> halla. x	10 <sup>2</sup> x	x-x +	(x- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	
4,13	618	4,16	416		3,24	
4,13	622	4,20	420	2,2	4,84	
4,13	616	4,15	415		7,84	
4,13	610	4,10	410		60,84	
4,13	622	4,20	420	2,2	4,84	
4,13	630	4,23	423	5,2	27,04	
4,13	622	4,20	420	2,2	4,84	
4,13	620	4,18	418	0,2	0,04	
4,13	624	4,21	421	3,2	10,24	
4,13	616	4,15	415		7,84	
		41,78		15,2	15,2	131,60
$\bar{x}$ (media)	4,178	417'8				

De cuyos datos puede deducirse

$$\text{Varianza} \quad V = \frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n-1} = \frac{131,60}{9} = 14,622$$

$$\text{En unidades iniciales} \quad V = 0,0014622$$

$$\text{Desviación típica} \quad \sigma = \sqrt{V} = \mp 3,82$$

$$\text{En unidades iniciales} \quad \sigma = \mp 3,82 \cdot 10^{-2} = \mp 0,0382$$

$$\text{Desviación media} \quad \sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \mp 0,01208$$

(o error típico)

Teniendo en cuenta que la Tabla de Fischer dá para  $P = 0,05$  y  $N = 9$  un valor de  $t = 2,262$  resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95 por 100 de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites  $\bar{x} \mp t$ , es decir, entre 4,178  $\mp$  2,262. 0,0382 ó sea entre 4,092 y 4,264.

Asímismo el valor medio tiene el 95 por 100 de probabilidades de hallarse entre los límites  $\bar{x} \mp \sigma_m t$ , es decir 4,178  $\mp$  0,01208.2,262 o sea entre 4,151 y 4,205.

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser

$$\frac{100 \sigma_m t}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0,01208 \cdot 2,262}{4,13} = 0,66 \text{ por } 100$$

T A B L A N.º 4

Ca <sup>2</sup> + puesto (ppm)	A. 10 <sup>8</sup> Obser	Ca <sup>2</sup> + halla. x	10 <sup>2</sup> x	x-x +	(x- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	
5,16	758	5,09	509	4,3	18,49	
5,16	762	5,13	513	0,3	0,09	
5,16	755	5,07	507	6,3	39,69	
5,16	762	5,13	513	0,3	0,09	
5,16	765	5,16	516	2,7	7,29	
5,16	760	5,11	511	2,3	5,29	
5,16	762	5,13	513	0,3	0,09	
5,16	768	5,19	519	5,7	32,49	
5,16	764	5,15	515	1,7	2,89	
5,16	766	5,17	517	3,7	13,69	
		51,33		13,8	13,8	120,10
$\bar{x}$ (media)		5,133	513,3			

De cuyos datos se puede deducir

$$\text{Varianza} \quad V = \frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n-1} = \frac{120,10}{9} = 13,344$$

$$\text{en unidades iniciales} \quad V = 0,013344$$

$$\text{Desviación típica} \quad \sigma = \sqrt{V} = \mp 3,45$$

$$\text{en unidades iniciales} \quad \sigma = \mp 3,45 \cdot 10^{-2} = \mp 0,0345$$

$$\text{Desviación media } \sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \mp 0,01091$$

(o error típico)

Teniendo en cuenta que la Tabla de Fischer da para  $P = 0,05$  y  $N = 9$  un valor de  $t = 2,262$  resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95 por 100 de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites  $\bar{x} \mp \sigma \cdot t$  es decir, entre  $5,133 \mp 2,262 \cdot 0,0345$ , o sea entre 5,052 y 5,208.

Asimismo el valor medio tiene el 95 por 100 de probabilidades de hallarse entre los límites  $\bar{x} \mp \sigma_m t$ , es decir  $5,133 \mp 0,01091 \cdot 2,262$ , o sea entre 5,119 y 5,157

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser

$$\frac{100 \sigma_m t}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0,01091 \cdot 2,262}{5,133} = 0,49 \text{ por } 100$$

Se deduce de todas las consideraciones establecidas que el error relativo sobre el valor medio mejora sensiblemente cuanto menor es la cantidad de agua presente en el medio en que se opera.

Las experiencias ya realizadas y que serán resumidas en una próxima comunicación indican que los resultados óptimos se obtienen cuando la determinación se realiza en un medio exclusivamente alcohólico.

### RESUMEN

Continuando el trabajo en torno al empleo de la Antrapurpurina para la determinación espectrofotométrica de Ca(II), se estudia la estabilidad de las disoluciones hidroalcohólicas de Antrapurpurina y del complejo Ca-Antrapurpurina en medio amoniacal. Puesto que las soluciones del mencionado complejo, son suficientemente estables y cumplen la ley de Lambert-Beer para concentraciones de 1 a 8 ppm, se propone un método para la determinación de Ca(II).

Se establece el error y la reproducibilidad del método.

### SUMMARY

Continuing the work about the use of Anthrapurpurin for the spectrophotometric determination of Ca(II), a study is made of the stability of hydro-alcoholic solutions of Anthrapurpurin and Anthrapurpurin-Ca complex in ammoniacal media. Since the solutions of the mentioned complex are sufficiently stable and obeys the Lambert-Beer's law for concentrations from 1 to 8 ppm, a method for the determination of Ca(II) is proposed.

The error and reproducibility of this method is established.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) F CAPITAN y M. ROMAN, Inform. Quim. Anal. 21, 208-18 (1967).
- (2) F CAPITAN y M. ROMAN, pendiente de publicación en la revista Información de Química Analítica (Madrid).

Granada, Enero 1968