

REVISION Y MODIFICACION DEL METODO DE VALORACION DE CN^- CON ACIDO PICRICO

por

F BOSCH SERRAT

Ars Pharm. IX, 435 (1968)

La determinación de CN^- con ácido pícrico fue propuesta hace muchos años casi simultáneamente por Waller (1) y Chapman (2). Sin embargo pese a que en el tiempo transcurrido desde entonces se han dado a conocer numerosas publicaciones sobre este tema (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9), estimamos que la reacción no ha sido aprovechada hasta el máximo bajo el punto de vista analítico. Incluso los textos de química analítica cualitativa que incluyen la investigación de CN^- con ácido pícrico no tienen en cuenta la marcada influencia del pH y de la concentración de ácido pícrico en la sensibilidad de la reacción.

FISHER y BROWN (10) utilizan $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ para la valoración lo que presenta importantes ventajas frente al uso de NaOH ya que la máxima sensibilidad se obtiene a un pH ligeramente alcalino y el uso de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ implica la formación de una mezcla reguladora de HCO_3^- CO_3^- .

KZDENEK (11) emplea también el Na_2CO_3 y una técnica similar para la determinación en aguas industriales.

El uso de estas y otras técnicas parecidas presentan una serie de interferencias entre las cuales podemos citar como más importantes, además de S^- las de acetona, glucosa, formaldehído y en general todos los reductores.

Calcio, magnesio, presentes siempre en agua, líquidos biológicos y materiales del reino vegetal, también pueden interferir por formación de precipitados.

En el trabajo de la revisión de los métodos de valoración de CN^- publicado más recientemente por BARK y HIGSON (12) hay un párrafo dedicado al del ácido pícrico en el que menciona que se trata de un procedimiento sencillo, los reactivos son fáciles de preparar y el color desarrollado es estable. También afirman estos autores que el método no es muy sensible.

La modificación que se propone de la técnica utilizando una dilución reguladora de $\text{NH}_4 - \text{NH}_3$ presenta algunas ventajas interesantes sobre las técnicas publicadas. Por un lado el pH inicial de la solución es menos alcalino en el método que proponemos y por otro el empleo de un componente básico volátil en la mezcla reguladora motiva que el pH vaya disminuyendo progresivamente por pérdida de NH_3 al calentar las disoluciones. Lo que aporta, como principal ventaja, que acetona, glucosa y otras sustancias que interfieren a concentraciones relativamente bajas, en los método actualmente en uso, no reaccionan más que a concentraciones muy superiores siguiendo la técnica que posteriormente se detalla:

PARTE EXPERIMENTAL

Material.—Se han utilizado espectrofotómetros de las marcas comerciales Beckman y Spectronic 20, sin encontrar diferencias dignas de mención.

REACTIVOS

Disolución de ácido pícrico cristalizado al 0,8 por ciento.—Si sólo se dispone de ácido pícrico húmedo téngase en cuenta la proporción de agua.

Disolución reguladora de pH 10.—A 67,5 g de NH_4Cl colocadas en un matraz aforado de 1 litro se le añaden 570 ml de NH_3 concentrado y se completa con agua destilada hasta el enrase.

Disolución concentrada de CN^- .—Disuélvase 5 g de NaCN en agua destilada completando hasta 1 litro y valórese con AgNO_3 0,1N según el método de Liebig-Deniges.

Disolución diluída.—Se prepara extemporáneamente por dilución adecuada de la madre. Debe contener 10 mg de CN^- /litro.

METODO

Se construye una escala patrón que abarque de 0,5 a 5 ppm. de CN^- completando en todos los tubos con agua destilada a 10,0 ml.

En otro tubo de ensayo se coloca 10 ml. de la disolución problema y para la prueba en blanco se utiliza un tubo con 10 ml. de agua destilada.

A todos los tubos se agrega 0,2 ml de la disolución amortiguadora y 2,0 ml. de ácido pícrico.

Se introducen después en agua hirviendo y se mantienen dentro durante 8'-10', al cabo de este tiempo se sacan y se introducen en agua para enfriarlos. Transcurridos 10'-15' se enfría durante 45'-60' a la temperatura ambiente.

Finalmente se mide la densidad óptica de las disoluciones a 480-485 m.

Resultados y discusión.—Mediante la técnica descrita se puede valorar de 0 a 5 ppm. de CN^- con un error de $\pm 0,05$ ppm.

No interfieren 1.000 ppm. de Ca^{++} , 500 ppm. de Mg^{++} 1.000 ppm. de Na^+ , 1.000 ppm. de K^+ , 1.000 ppm. de SCN^- , 1.000 ppm. de NO_2 , 1.000 ppm. de NO_3 , 2.000 ppm. de Cl^- , 2.000 ppm. de $\text{SO}_4^{=}$.

Tampoco interfiere Cl_2 y ClO^- a concentraciones 25 ppm. ni concentración normal de creatina en orinas.

El método de Aldridge's y el del ácido pícrico utilizando la técnica que proponemos, poseen, comparativamente las siguientes características:

<i>Sensibilidad</i>	<i>Interferencias importantes</i>	<i>Estabilidad de los reactivos</i>	<i>Complejidad del método</i>
Aldridge's .. 0,05 γ	Muchas. En especial oxidantes y SCN^-	Escasa	Engorroso
Acido pícrico 0,5 γ	Sólo S=	Grande	Muy sencilla

Como se ve la única ventaja del método de Aldridge's es la mayor sensibilidad, pero salvo que sea necesario valorar menos de 0'5 ppm. de CN^- es preferible la elección del método que proponemos por las interesantes ventajas que presenta.

El ión SCN^- (sustancia no tóxica) interfiere incluso a bajas concentraciones y aunque se emplee la técnica propuesta por Russell interfieren cantidades superiores a 25 ppm. de SCN^- . En el método del ácido pícrico no dan reacción ni interfieren 1.000 ppm. de SCN^- .

Respecto a otras técnicas que emplean el ácido pícrico como reactivo pero utilizando CO_3Na_2 para obtener un pH alcalino la ventaja más importante radica en la disminución de posibles interferencias.

INTERFERENCIAS

Sensibilidad		Acetona	Glucosa	Formaldehído	S
Técnica con CO_3Na_2	0,5 γ	500 ppm = 1 ppm. de CN^-	50 ppm. = 1 ppm. de CN^-	2.100 ppm. = 1 ppm. de CN^-	4,3 ppm. = 1 ppm. de CN^-
Técnica con $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$	0,5 γ	20.000 ppm. = 1 ppm. de CN^-	6.000 ppm. = 1 ppm de CN^-	10.000 ppm. = 1 ppm. de CN^-	5,0 ppm = 1 ppm. de CN^-

CONCLUSIONES

La determinación de CN^- con ácido pícrico es un método cuyo uso data de primeros de siglo. La modificación de la técnica que proponemos ofrece las siguientes ventajas e inconvenientes.

A. Respecto a los métodos que utilizan el ClON y BrCN como reactivos.

1. Una mayor especificidad.—El método es ideal para la investigación y determinación de CN^- en presencia de grandes cantidades de SCN^- , glucosa, acetona y otras sustancias.

2. Una mayor comodidad. Tanto en la preparación de reactivos como en la sencillez de la técnica aconsejada.

3. Una mayor estabilidad de los reactivos.

4. Presenta por el contrario la desventaja de una menor sensibilidad.

B. En la relación a las técnicas con ácido pícrico que proponen el Na_2CO_3 posee la ventaja de que al glucosa, formaldehído, acetona y otras sustancias interfieren sólo a concentraciones de 5 a 100 veces superiores a las que interfieren en la del CO_3Na_2 .

Asimismo Mg , Ca y otros cationes que precipitan con carbonato sódico no lo hacen utilizando la técnica que se propone.

RESUMEN

El método analítico basado en la reacción del ión CN^- con el ácido pícrico para la investigación del primero está descrito con desigual acierto en unos casos o completamente ignorado en otros textos de uso frecuente. Sin embargo estimamos que el método tiene interesantes ventajas sobre los métodos hoy quizás más difundidos y que la modificación que proponemos, utilizando un pH alcalino regulado con $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$, lo hace preferible el método de Aldridge's y similares en los casos que no sea necesario una gran sensibilidad. Asimismo mediante la técnica que se propone se hace innecesario una destilación previa en un mayor número de problemas.

BIBLIOGRAFIA

1. WALLER, A. D.: J. Amer. Chem. Soc. 35, 404 (1910).
2. CHAPMAN, A. C.: Analyst 35, 469 (1910).
3. GUTZEITC: Helv. Chim. Acta 12, 713 (1929).
4. FINKELSHTEIN, D. N.: Zhur. Anal. Khim 3,188 (1948).
5. SINCLAIR, W. B. y RAMSEY, R. C.: Hilgardia 16, 291 (1944).
6. SMITH, R. G.: J. Amer Chem. Soc. 51, 1.171 (1929).
7. SULLIVAN, J. T.: J. Ass. Off. Agric. Chem. 22, 781 (1939).
8. NAOKARU OHTA, Yutaka MIYANO y KATSUMI SCHIMAZAKI, 7, 11-13 (1954).
9. FEUERSENGER, M.: Dtsch Lebensmittsdsch 55, 277 (1959).
10. FISHER, F. B. y BROWN, J. S.: Anal Chem 24, 1.440 (1952).
11. K. ZDENEK: Kerose a Ochraha Materialu 26-8 (1957).
12. BARK, L. S. y HIGSON, H. G.: The Analyst 88, 751-60 (1963).