

Oxidaciones de leucocolorantes derivados del trifenil metano con cloramina T, catalizadas por el ioduro. Determinaciones de ioduro, plata, mercurio y paladio

POR

T. PEREZ RUIZ, C. MARTINEZ LOZANO
y M. HERNANDEZ LOZANO

RESUMEN

La oxidación del leucovioleta cristal y leucoverde malaquita por la cloramina T es catalizada por el ioduro. Basados en este efecto se proponen dos métodos para la determinación de ioduro sensibles, exactos, selectivos y rápidos.

En condiciones adecuadas los iones Ag(I) , Hg(II) y Pd(II) inhiben la acción catalítica del ioduro sobre la oxidación de las formas reducidas de ambos colorantes por la cloramina T. Las determinaciones cinéticas de estos iones metálicos son aplicables en rangos de concentración a niveles de trazas.

Palabras claves: Determinaciones cinéticas de ioduro, plata, mercurio y paladio; leucoverde malaquita; leucovioleta cristal; cloramina T.

SUMMARY

The oxidation of leuco crystal violet and of leuco malachite green by chloramine T is catalysed by iodide. Two sensitive, accurate, selective and rapid methods for the determination of iodide are proposed.



Ag(I), Hg(II) and Pd(II) ions under suitable conditions inhibit the catalytic effect of iodide on oxidation of reduced form of both dyes by chloramine T. The kinetic determination of these metallic ions is useful at the trace range.

Key words: Kinetic determinations of iodide, silver, mercury and paladium; leuco malachite green; leuco crystal violet; chloramine T.

INTRODUCCION

Entre las técnicas analíticas aplicables a la determinación de ioduro a niveles de concentración muy bajos destacan los métodos catalíticos. Ya en 1934 Sandell y Kolthoff (1) encontraron que el ioduro ejercía una acción catalítica sobre la lenta reacción del cerio (IV) con el arsénico (III), efecto que se podía aprovechar para determinar trazas de ioduro. Este mismo proceso ha sido objeto de atención con fines analíticos en repetidas ocasiones (2-6). Otros sistemas redox, en los que el ioduro participa como catalizador, han sido aplicados a la determinación del citado anión y Svehla (7) ha tabulado las características más importantes de algunos de ellos.

Un método muy sensible se funda en la reacción, descubierta por Feilg y Jungreis, entre la tetrabase y la cloramina T (8), que implica el efecto catalizador del ioduro, en cuya presencia aparece la forma quinoide azul de la tetrabase.

Nosotros, en este trabajo, presentamos un estudio acerca del efecto catalítico del ioduro en las reacciones de oxidación por la cloramina T de las formas reducidas de algunos colorantes derivados del tri-fenil metano, centrando las investigaciones en el leucoverde malaquita y el leucovioleta cristal, que en presencia de I^- se transforman rápidamente en verde y violeta, respectivamente.

Estas reacciones, cuando se producen en condiciones adecuadas, sirven de base para determinar ioduro en muy pequeñas concentraciones. El procedimiento cinético seleccionado ha sido el del tiempo fijo, midiendo al cabo de éste las absorbancias de las disoluciones a las longitudes de onda de 615 y 592 nm, para el verde malaquita y violeta cristal formados en cada caso.

Al investigar el efecto de los iones extraños interferentes en este método cinético, comprobamos que, como era de esperar, la acción catalítica se veía seriamente afectada cuando en el medio se encontraban presentes iones capaces de formar compuestos insolubles o poco disociados con el ión ioduro. El hecho de la gran disminución de la velocidad de la reacción en el sistema leucocolorante-cloramina T-iodu-

ro, cuando se encuentran presentes Ag(I), Pd(II) o Hg(II), nos pareció de gran interés por su posible aplicación a la determinación de estos iones en concentraciones a niveles de trazas.

Existen procedimientos cinéticos de determinación de plata y mercurio que se basan en sus acciones inhibitoras sobre la reacción entre el Ce(IV) y el As(III) catalizada por el yoduro (9-11), también el Hg(II) impide la oxidación de la o-dianisina por el peróxido de hidrógeno en presencia de peroxidasa (12) y esto lleva a un nuevo método analítico para determinar dicho ión metálico.

En la presente publicación, los métodos cinéticos aportados se han aplicado con excelentes resultados a la evaluación de plata en plomos y de mercurio en blendas.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Espectrofotómetros Beckman DB-GT y Philips SP-100 con registro gráfico. Las cubetas empleadas han sido de 1 cm de camino óptico.

Potenciómetro Radiometer PHM-63 digital, con electrodo de vidrio combinado para las medidas de pH.

Unidad electroquímica Amel, integrada por un potenciostato 551, un generador de funciones 566, una unidad multifuncional 563 y un registrador X-Y 862A. Dispone de un sistema de tres electrodos.

Electrodo auxiliar Amel de hilo de platino.

Electrodo de gotas de mercurio.

Electrodo de malla de platino.

Electrodo de Calomelanos saturado.

Termostato Colora de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ de precisión.

REACTIVOS EMPLEADOS

Disoluciones de leucoverde malaquita (LVM) 10^{-3} , $4 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-4} M. La disolución más concentrada se preparó a partir del producto Aldrich-Europe, disolviéndolo en ácido acético del 20 por 100. Como el producto contiene cierta proporción de forma oxidada se purificó previamente por reducción electroquímica a un potencial controlado de -800 mV frente al E. C. S., en el que se produce una reducción efectiva del colorante. Este potencial se ha seleccionado a partir de un estudio de las curvas intensidad-potencial obtenidas con electrodo de gotas de mercurio.

En la purificación se ha utilizado el electrodo de malla de platino, que aunque tiene el inconveniente que, sobre él, el rendimiento de corriente es inferior al 100 por 100, debido al simultáneo proceso de reducción de los protones, proporciona un área superficial muy elevada y permite acortar considerablemente el tiempo necesario para conseguir la reducción total del verde malaquita.

Después de la purificación del reactivo se enrasa la disolución en matraz aforado y por dilución se preparan las restantes disoluciones.

Disoluciones de leucovioleta cristal (LVC) $2 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-4}$ M. Estas disoluciones se obtuvieron por reducción electrolítica a potencial controlado del violeta cristal

disuelto en medio acético al 10 por 100. El electrodo de trabajo también fue el de malla de platino y el potencial aplicada $-1,1$ V (vs. E. C. S.).

Cloramina T al 0,04 por 100 y al 0,012 por 100

Disoluciones contrastadas de yoduro potásico 10^{-2} , 10^{-4} y 10^{-5} M. Se preparó la 10^{-2} M a partir del producto Merck reactivo análisis y se valoró con una disolución patrón de nitrato de plata. Posteriormente se obtuvieron la 10^{-4} y 10^{-5} por dilución exacta en matraz aforado.

Disoluciones reguladoras acetato-acético y Britton-Robinson de distintos pH. Comprobados potenciométricamente con electrodo de vidrio.

Disoluciones de nitrato de plata 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} y 10^{-6} M. Para la 10^{-2} M se disolvió el producto Merck reactivo análisis, pesado exactamente, que se había desecado previamente y a partir de esta disolución se prepararon las restantes.

Disoluciones contrastadas de nitrato mercúrico 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} y 10^{-6} M. La más concentrada se preparó a partir del producto Merck y el contraste se efectuó con AEDT (17).

Disoluciones de cloruro de paladio 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} y 10^{-6} M. La 10^{-2} se preparó disolviendo la especie Cl_2Pd en 25 ml de ClH 2 M completando el volumen a 500 ml en agua bidestilada. Esta disolución se contrastó gravimétricamente con dimetil glioxima (18), sirviendo de base para preparar las más diluidas.

Acetona Merck, reactivo análisis.

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Procedimiento experimental para la determinación de yoduro.

Para la construcción de la gráfica de calibrado con leuco verde malaquita se prepararon una serie de muestras en matraces de 25 ml conteniendo 10 ml de acetona, 2 ml de acetato sódico 10^{-1} M, 2 ml de leucoverde de malaquita 4×10^{-4} M, \underline{x} ml de yoduro potásico y $(8 - \underline{x})$ ml de agua bidestilada. Una vez termostatadas las muestras a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ se añaden 2 ml de cloramina T al 0,04 por 100. Las disoluciones así preparadas tienen un pH de 4,5.

Para la recta de calibrado con leucovioleta cristal las muestras, también en matraces de 25 ml, contenían 2 ml de acetato sódico 5×10^{-1} M, 2 ml de leucovioleta cristal 2×10^{-4} M, \underline{x} ml de yoduro potásico 10^{-5} M y $(20 - \underline{x})$ ml de agua bidestilada.

Se termostatan las muestras a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ y entonces se añaden 1 ml de cloramina T al 0,012 por 100.

El tiempo de reacción se sigue con el cronómetro de precisión y las absorbancias de las distintas disoluciones se miden en el espectrofotómetro a las longitudes de onda de 615 y 592 nm en cada caso, a los tiempos fijos de diez minutos y cinco minutos respectivamente.

Los valores de A se representan frente a la concentración de yoduro presente en cada una de las muestras. Así se obtienen líneas rectas que nos permitirán evaluar con gran exactitud el contenido de yoduro en el margen de concentración comprendido entre 0,10-1,0 $\mu\text{g/ml}$ cuando se emplea leucoverde malaquita y entre 5,08-81,2 ng/ml con el leucovioleta cristal.

Como es obvio indicar, para la determinación de yoduro en problemas desconocidos será necesario proceder manteniendo las muestras en las mismas condiciones de pH, temperatura y concentración de reactivos que los empleados en la obtención de las líneas de calibrado.

Los resultados numéricos calculados aplicando el método estadístico a series de diez muestras de ioduro, se presentan en las Tablas I y II.

TABLA I

DETERMINACION DE IODURO CATALIZADOR DE LA OXIDACION DEL LEUCOVERDE MALAQUITA POR LA CLORAMINA T

<i>Parámetros estadísticos</i>		
Concentración de ioduro puesto ($\mu\text{g/ml}$)	0,340	0,850
Valor medio hallado ($\mu\text{g/ml}$)	0,3391	0,8517
Desviación típica	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
Desviación media o error típico	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Límite de confianza	0,3465/0,3317	0,8625/0,839
Error relativo	$\pm 2,2$	$\pm 1,33$
t_{exp}	0,08	0,06
t'_{exp}	0,27	0,22
Nivel de significación	5 %	5 %

TABLA II

DETERMINACION DE IODURO CATALIZADOR DE LA OXIDACION DEL LEUCOVIOLETA CRISTAL POR LA CLORAMINA T

<i>Parámetros estadísticos</i>	
Concentración de ioduro puesto (ng/ml)	50,8
Valor medio hallado (ng/ml)	50,55
Desviación típica	1,2336
Desviación media o error típico	0,39
Límite de confianza	51,43/49,67
Error relativo %	$\pm 1,74$
t_{exp}	0,20
t'_{exp}	0,64
Nivel de significación	5 %

Procedimientos para la determinación de plata (I), mercurio (II) y paladio (III).

Para construir las gráficas de calibrado con leucoverde malaquita se agrega \bar{x} ml del inhibidor Ag(I), Hg(II) o Pd(II) y 1,5 ml de ioduro potásico 10^{-4} M. Pasados cuatro minutos se adicionan 10 ml de acetona, 3 ml de acetato sódico, 0,1 M, 2 ml de leucoverde malaquita 4×10^{-4} M y $(6,5 - \bar{x})$ ml de agua bidestilada. Se termostata la muestra a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ y entonces se le añade 2 ml de cloramina T al 0,04 por 100. Las disoluciones así preparadas tienen un pH de 4,5.

Para la construcción de las diversas líneas de calibrado con leucovioleta cristal se prepararon tres series de muestras en matraces de 25 ml, a los que se miden \bar{x} ml del inhibidor [Ag(I), Hg(II) o Pd(II)] y 1,5 ml de ioduro potásico 10^{-5} M. Después de tres minutos se adicionan 2 ml de acetato sódico 5×10^{-1} M, 2 ml de leucovioleta cristal y $(18,5 - \bar{x})$ ml de agua bidestilada y finalmente, después de termostatar las muestras a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ se agrega 1 ml de cloramina T al 0,012 por 100.

El tiempo de reacción se sigue con un cronómetro de precisión y las absorbancias de las disoluciones se miden en el espectrofotómetro, a la longitud de onda de 615 nm, cuando han transcurrido 10 minutos con LVM y a 592 nm a los cinco minutos de iniciada la reacción con LVC.

Los valores de A se representan frente a la concentración de inhibidor presente en cada una de las muestras, obteniéndose así una línea recta que permite evaluar con exactitud los citados iones metálicos con muy buenos resultados como se muestra en las Tablas III y IV.

TABLA III

DETERMINACIONES DE INHIBIDORES DE LA REACCION DE OXIDACION DEL LEUCOVIOLETA MALAQUITA POR LA CLORAMINA T CATALIZADA POR EL IODURO

	Parámetros estadísticos		
	Ag(I)	Hg(II)	Pd(II)
Concentración puesta (ng/ml)	140	110	60
Valor medio hallado	140,1	109,4	59,7
Desviación típica	5,087	4,19	3,71
Desviación media o error típico	1,608	1,33	1,17
Límite de confianza	143,7/136,5	112,4/106,4	62,3/57,1
Error relativo %	± 2,59	± 2,74	± 4,43
t _{exp}	0,02	0,14	0,08
t' _{exp}	0,062	0,45	0,26

Estos valores se han obtenido para series de diez valoraciones escogiendo una probabilidad del 95 %.

TABLA IV

DETERMINACION DE INHIBIDORES DE LA REACCION DE OXIDACION DEL LEUCOVIOLETA CRISTAL POR LA CLORAMINA T CATALIZADA POR EL IODURO

	Parámetros estadísticos		
	Ag(I)	Hg(II)	Pd(II)
Concentración puesta (ng/ml)	42	31,5	10
Valor medio hallado (ng/ml)	42,2	31,39	10,2
Desviación típica	0,9967	0,7563	0,2612
Desviación media o error típico	0,3154	0,2394	0,0826
Límite de confianza	42,9/41,49	31,93/30,85	10,34/9,97
Error relativo %	± 1,7	± 1,72	± 1,84
t _{exp}	0,20	0,15	0,601
t' _{exp}	0,62	0,46	1,90

Estos datos corresponden a series de diez experiencias y se ha escogido una probabilidad del 95 %.

Determinación de plata en plomo metal.

Este procedimiento cinético de determinación de plata lo hemos aplicado al análisis de este elemento en plomos de fundición con un contenido que varía entre 0,12 y 0,6 por 100.

Se pesan exactamente cantidades de plomo comprendidas entre 0,5-2 g según el contenido de plata y se atacan con ácido nítrico 1:3 hasta total disolución. Se deja enfriar y entonces se le añade ácido sulfúrico concentrado con lo que precipita el SO₄Pb, calentando después hasta humos blancos asegurando así la eliminación del NO₃H. Se deja enfriar, se diluye y se filtra. Al filtrado se le añade amoníaco hasta ligero olor persistente y se filtra otra vez. El líquido resultante se

acidula de nuevo hasta acidez débil (pH 4 ó 5). La disolución obtenida se enrasa en matraz aforado y se toman muestras alícuotas de la misma y se efectúa la determinación de plata, según los métodos ya descritos.

Los resultados encontrados se muestran en la Tabla V comparados con los que resultan utilizando espectrofotometría de absorción atómica.

TABLA V
DETERMINACION CINETICA DE PLATA EN PLOMOS

Muestra n.º	Contenido de plata expresado en g/Tm		
	Método cinético con LVM	Método cinético con LVC	Absorción atómica
1		727	750
2	1.234	1.224	1.260
3	2.568	2.552	2.640
4	3.236	3.365	3.270
5	5.386	5.360	5.230
6	60.958	60.822	62.000

Las muestras han sido suministradas por la Empresa Peñarroya y los resultados son la media de los encontrados en tres ataques independientes en cada caso.

Determinación de mercurio en blendas.

Se ha determinado mercurio en minerales siguiendo los métodos cinéticos propuestos. Se pesaron exactamente tres muestras conteniendo de 1,5-2 g de una blenda procedente de Asturias con un contenido en mercurio del 0,068 por 100. Se tratan con porciones sucesivas de ácido nítrico concentrado, calentando en baño de arena. Se deja enfriar y se filtra. Al filtrado se le sube el pH hasta acidez débil (4 ó 5), filtrando de nuevo y enrasando entonces en matraz aforado hasta 100 ml. De esta disolución se toman diferentes alícuotas y se procede a determinar el mercurio por los procedimientos indicados anteriormente. En la Tabla VI se muestran los datos numéricos encontrados aplicando el efecto inhibitor del mercurio en las oxidaciones catalizadas del leucoverde malaquita o del leucovioleta cristal por la cloramina T, y por absorción atómica y presentan una buena concordancia.

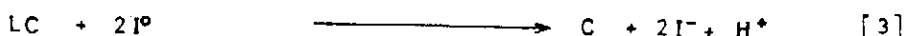
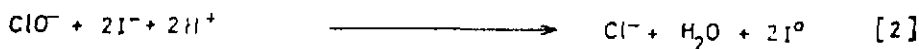
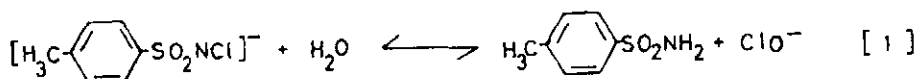
TABLA VI
DETERMINACION DE MERCURIO EN UNA BLENDA

Procedimiento utilizado	Hg encontrado %
Método cinético con LVM	0,070
Método cinético con LVC	0,065
Absorción atómica	0,068

El mineral procedente de Asturias ha sido cedido por la Empresa Peñarroya y los resultados presentados en cada caso corresponden a la media de tres determinaciones realizadas en disoluciones procedentes de diferentes ataques.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las oxidaciones de leucoverde malaquita y leucovioleta cristal por la cloramina T, catalizadas por el ioduro, el mecanismo más probable es el siguiente:



donde LC y C representan las formas reducidas y oxidadas de los colorantes. El I^- generado en [3] vuelve a actuar en el proceso de oxidación que se acelera a través de este camino.

En las figuras 1 y 2 se presentan, respectivamente, los registros espectrales correspondientes a disoluciones de verde malaquita y violeta cristal (curvas 1) y los productos obtenidos después de añadir cloramina T a la disolución de colorante, en presencia y en ausencia de ioduro (curvas 2 y 3). Como se observa, los espectros 1, 2 y 3, en cada caso, se refieren a una misma sustancia: el verde malaquita o el violeta cristal. Además, es evidente la diferente velocidad con que procede la reacción de oxidación, según se encuentre presente o no el anión ioduro.

Comprobada la acción catalítica del ioduro en ambos procesos, se procedió a efectuar una investigación sistemática de las variables que afectan a los mismos, comenzando por estudiar la estabilidad de los productos de oxidación en el medio de reacción.

En el caso del leucoverde malaquita observamos que en el transcurso de la reacción el color se intensificaba en una primera etapa y luego, de forma paulatina, sufría un debilitamiento. Este efecto queda patente en la figura 3 en la que se observan los espectros de una disolución de leucoverde malaquita con cloramina T y ioduro a los diez (curva 1) y a los veinte minutos de preparada (curva 2), siendo en este último caso los valores de absorbancia mucho menores.

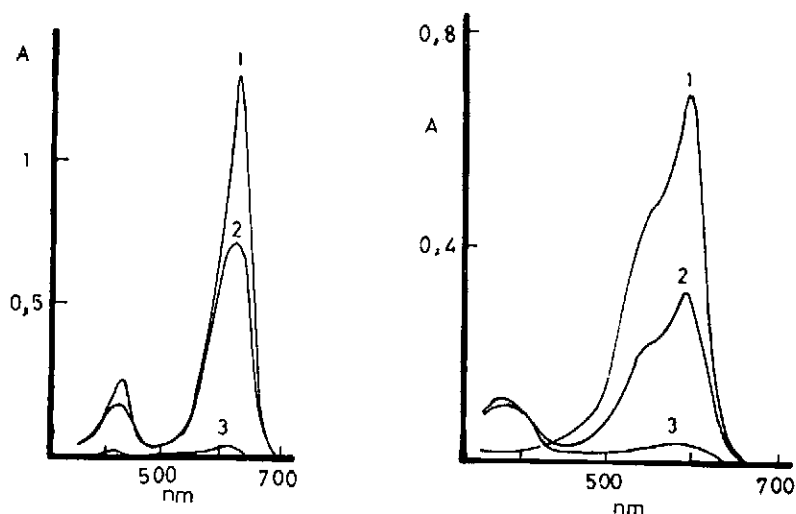


FIGURA 1

Curva 1: [Verde malaquita] = $1,8 \cdot 10^{-5}$ M, pH 4,5.

Curva 2: [Leucoverde malaquita] = $3,2 \cdot 10^{-5}$ M; [Cloramina T] = $1,2 \cdot 10^{-4}$ M; [Ioduro potásico] = $4 \cdot 10^{-6}$ M. Tiempo de reacción, 10 minutos; pH 4,5.

Curva 3: [Leucoverde malaquita] = $3,2 \cdot 10^{-5}$ M; [Cloramina T] = $1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Tiempo de reacción, 10 minutos; pH 4,5.

FIGURA 2

Curva 1: [Violeta cristal] = $8 \cdot 10^{-6}$ M, pH 4,5.

Curva 2: [Leucovioleta cristal] = $1,6 \cdot 10^{-5}$ M, [Cloramina T] = $1,7 \cdot 10^{-5}$ M, [ioduro potásico] = $4 \cdot 10^{-7}$ M. Tiempo de reacción, 5 minutos; pH 4,5.

Curva 3: [Leucovioleta cristal] = $1,6 \cdot 10^{-5}$ M, [Cloramina T] = $1,7 \cdot 10^{-5}$ M, pH 4,5. Tiempo de reacción, 5 minutos.

Para intentar evitar esta disminución del color con el tiempo se procedió a efectuar la reacción en distintas mezclas agua-disolvente orgánico, teniendo en cuenta los estudios acerca de la influencia que los distintos disolventes ejercen en la estabilidad de los colorantes derivados del trifenil metano (13, 14). En las experiencias realizadas se encontró que operando en un medio agua-acetona (6:4 en volumen) el producto de oxidación, verde malaquita presentaba buena estabilidad. Sin embargo, el violeta cristal en las condiciones de trabajo utilizadas tiene suficiente estabilidad en medio acuoso.

Las variables más importantes que influyen en los procesos catalíticos son pH, concentración de reaccionantes y temperatura.

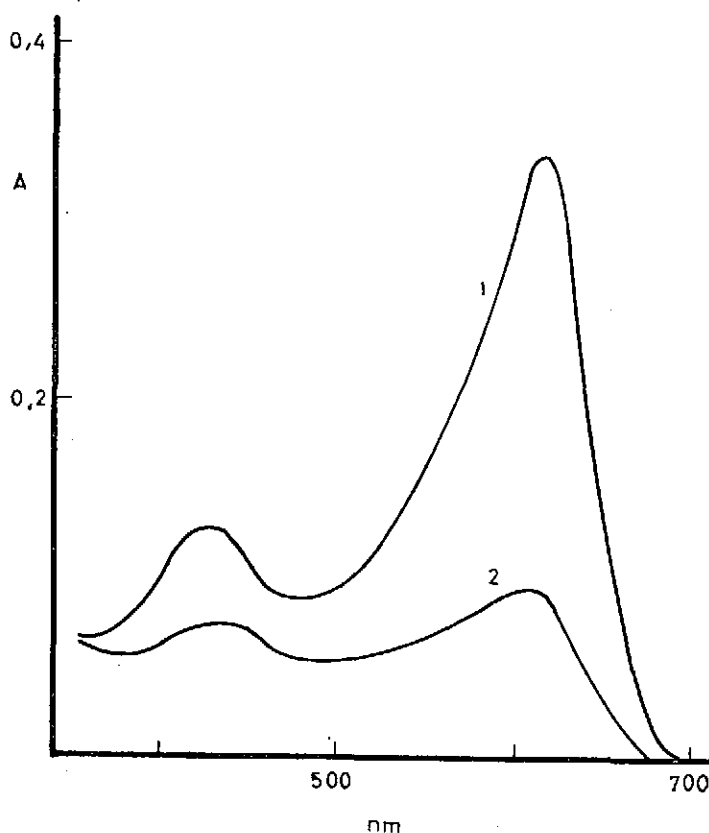


FIGURA 3

Influencia del tiempo de reacción.

 $[LVM] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Cloramina T}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[I^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Curva 1: Registrada a los diez minutos.

Curva 2: Registrada a los veinte minutos.

INFLUENCIA DEL PH

Al investigar el efecto de esta variable era necesario tener presente que tanto el verde malaquita como el violeta cristal son indicadores ácido-base y por ello registramos sus espectros a distintos pH (figuras 4 y 5) comprobando que en la zona comprendida entre 2 y 11 no variaban las posiciones de los máximos de absorción de los colorantes, pero sí cambiaba el coeficiente de absorptividad molar a la λ del máximo,

circunstancia a considerar al calcular cuánto ha progresado la reacción en un tiempo dado.

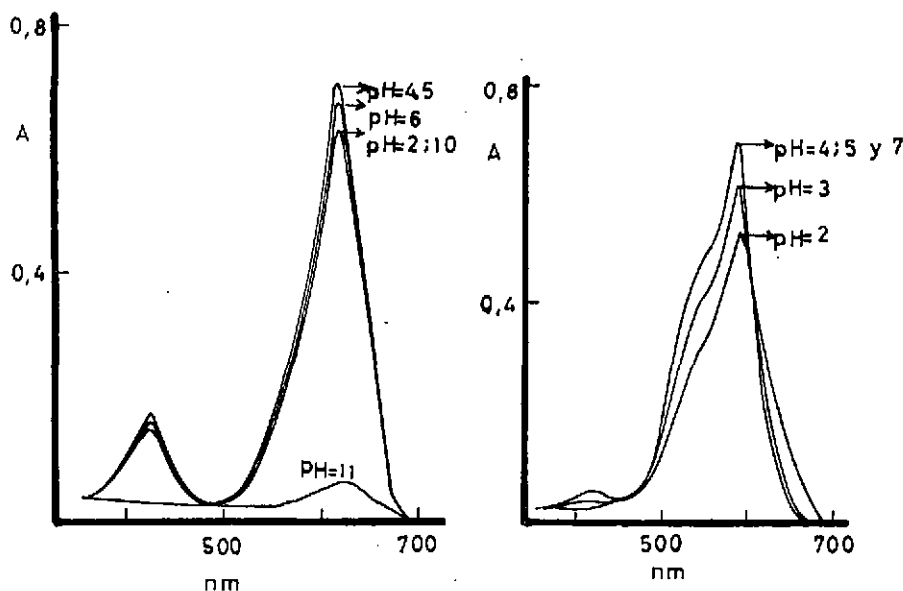


FIGURA 4

Espectros de absorción del verde malaquita a distintos pH.

FIGURA 5

Espectros de absorción del violeta cristal a distintos pH.

Para establecer la influencia de la acidez del medio se prepararon conjuntos de experiencias para cada leucocolorante, en las que se mantenían fijas las concentraciones de los reaccionantes y el pH era la única variable. A un tiempo fijo (diez minutos en el caso VM y cinco en el del VC) se medían las absorbancias de las muestras en el máximo y con estos datos, empleando los coeficientes de absorptividad molar a cada pH, hemos calculado el porcentaje de oxidación del leucoverde malaquita y leucovioleta cristal en función del pH. Los resultados experimentales están reflejados en la tabla VII.

A partir de esta tabla se ha seleccionado como pH adecuado para la aplicación analítica de estas reacciones catalizadas el 4,5. A este pH el porcentaje de oxidación es suficiente y además el verde malaquita es estable con el tiempo, como puede verse en la figura 6.

TABLA VII

INFLUENCIA DEL pH EN LA OXIDACION DEL LEUCOVERDE MALAQUITA Y DEL LEUCOVIOLETA CRISTAL POR LA CLORAMINA T EN PRESENCIA DE IODURO

pH	% LVM oxidado (a)	% LVC oxidado (b)
2	1,4	4,5
3	11,8	12,5
4	32,6	24,6
5	29	22,5
6	22	18,1

(a) $[LVM] = 3,2 \cdot 10^{-5}$ M; $[Cloramina T] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ M; $[I^-] = 4 \cdot 10^{-6}$ M; Tiempo = 10 minutos.

(b) $[LVC] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ M; $[Cloramina T] = 1,7 \cdot 10^{-5}$ M; $[I^-] = 4 \cdot 10^{-7}$ M; Tiempo = 5 minutos.

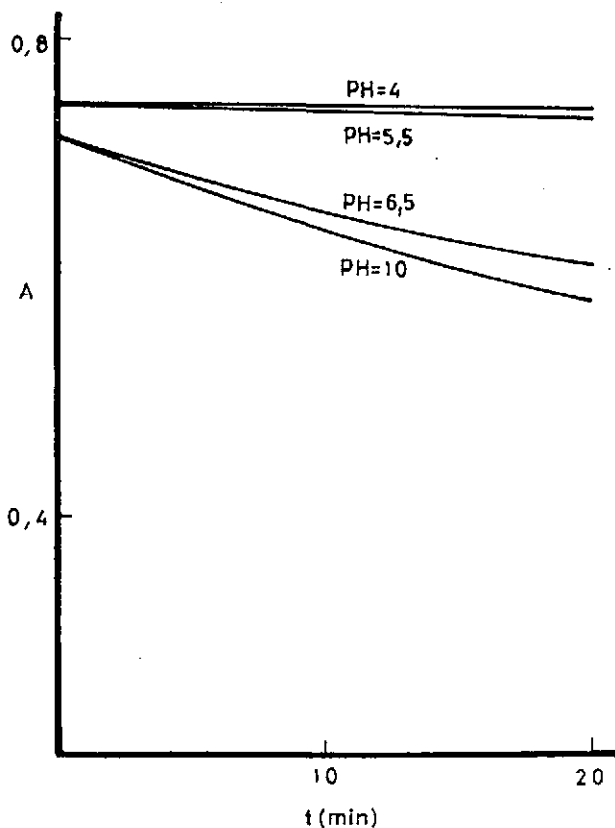


FIGURA 6

Curvas absorbancia-tiempo del verde malaquita a distintos pH.
 $[VM] 10^{-5}$ M; acetona 40 %, $T = 25 \pm 0,5^{\circ}C$.

CONCENTRACIÓN DE REACCIONANTES

El efecto de la concentración de cloramina T ha sido estudiada en las reacciones citadas, en presencia y en ausencia del catalizador yoduro. Para ello se han medido las absorbancias en el máximo (615 nm para el verde malaquita y 592 para el violeta cristal) de series de muestras similares, pero con distintas concentraciones de cloramina T. La influencia sobre las reacciones no catalizadas no es importante, sin embargo, cuando en el medio está presente el I^- , las reacciones se inician incluso con muy pequeña concentración de oxidante y la velocidad es proporcional a ésta, hasta llegar a $2,4 \cdot 10^{-4}$ M o $1,7 \cdot 10^{-5}$ M en cloramina en los casos de LVM y LVC, respectivamente. En ambos procesos, para concentraciones superiores de cloramina, se observa una disminución en la absorbancia. Este último efecto se debe a la oxidación de los colorantes formados en las reacciones, como se comprueba estudiando el ataque de la cloramina T sobre el verde malaquita y violeta cristal, de acuerdo con los estudios de Ramanouskas y Jacobs (15, 16) sobre la interacción de diversos oxidantes con los colorantes derivados del trifenil metano.

Sin embargo, este hecho no constituye ningún inconveniente en nuestro caso, si operamos con las concentraciones de reactivos recomendados, pues en estas condiciones la reacción que se produce es la oxidación de la especie de potencial menor (el leucocolorante) permaneciendo estable el colorante formado en el proceso catalítico.

Las concentraciones de cloramina seleccionadas han sido $1,2 \cdot 10^{-4}$ M y $1,6 \cdot 10^{-5}$ M en los casos del leucoverde malaquita y leucovioleta cristal.

Las concentraciones óptimas de leucoverde malaquita y leucovioleta cristal se han seleccionado experimentalmente y los valores escogidos $3,2 \cdot 10^{-5}$ M en leucoverde malaquita y $1,6 \cdot 10^{-5}$ M en leucovioleta cristal proporcionan, en los tiempos de medida fijados, absorbancias adecuadas.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura influye en los dos procesos catalíticos estudiados.

La velocidad de oxidación de los leucocolorantes por la cloramina T en presencia de yoduro, aumenta cuando lo hace la temperatura. Por ello es imprescindible trabajar controlando esta variable y por comodidad hemos procedido en todos los casos termostataando a $25 \pm 0,5^\circ$ C.

DETERMINACIÓN DE IODURO

Establecidas las condiciones más convenientes para las reacciones de oxidación del leucoverde malaquita y leucovioleta cristal por la clo-

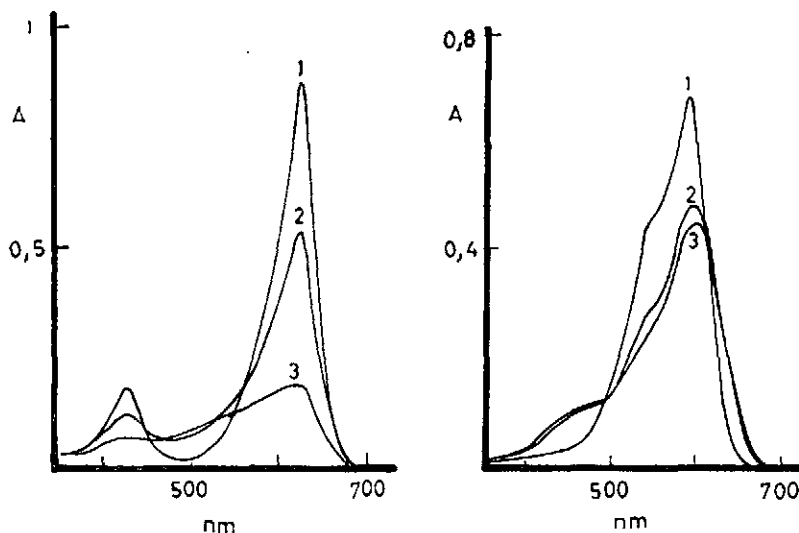


FIGURA 7

Espectros de absorción del verde malaquita 10^{-5} M en presencia de cloramina T.
 Curva 1: [Cloramina T] = 0.
 Curva 2: [Cloramina T] = $3,6 \cdot 10^{-4}$ M.
 Curva 3: [Cloramina T] = $6 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 4,5, 40 % acetona. Registro a los 2 minutos.

FIGURA 8

Espectros de absorción del violeta cristal $8 \cdot 10^{-6}$ M en presencia de cloramina T.
 Curva 1: [Cloramina T] = 0.
 Curva 2: [Cloramina T] = $2,3 \cdot 10^{-5}$ M.
 Curva 3: [Cloramina T] = $3,5 \cdot 10^{-5}$ M, pH 4,5. Registro a los 5 minutos.

ramina T, catalizadas por el ioduro, se han aplicado ambos procesos a la determinación de este anión.

Para ello se construyeron gráficas de calibrado representando las absorbancias en el máximo (a 615 nm para el verde malaquita y 592 nm para el violeta cristal) a un tiempo fijo en función de la concentración de ioduro. Los tiempos escogidos para realizar las medidas han sido 10 y 5 minutos, respectivamente.

Se obtienen líneas rectas con las que es posible determinar ioduro a concentraciones muy bajas (entre 0,125 a 1,5 $\mu\text{g/ml}$ con el leucoverde malaquita y entre 5,08 a 81,2 ng/ml con el leucovioleta cristal).

A los datos obtenidos se les ha aplicado el método estadístico y los resultados analíticos encontrados han sido satisfactorios y se encuentran reflejados en las tablas I y II.

INTERFERENCIAS

Se han investigado extensamente las interferencias en la determinación cinética de yoduro. Como era previsible se encontró que oxidantes como Ce(IV), Au(III), V(V) y Cr(VI) y reductores como Fe(II) interfieren seriamente.

Los iones capaces de formar especies complejas o insolubles con el yoduro, tales como plata (I), mercurio (II), paladio (II), talio (I), plomo (II), inhiben la reacción catalítica, puesto que bloquean el I⁻ presente.

El manganeso (II) también es capaz de acelerar las oxidaciones de LVM y LVC por la cloramina T, por lo que su presencia es incompatible cuando se quiere determinar yoduro. En la tabla VIII se muestran los límites tolerables de numerosos cationes y aniones en las determinaciones de I⁻ aplicando las dos reacciones catalizadas objeto de atención.

TABLA VIII
ESTUDIO DE INTERFERENCIAS EN LAS DETERMINACIONES
CINETICAS DE YODURO

<i>Ión extraño</i>	<i>Relación molar</i> <i>[Ión añadido]/[I⁻]</i>	
	LVM (a)	LVC (b)
Fluoruro	50	1000
Cloruro	10	500
Bromuro	2	200
Nitrato	100	600
Sulfato	50	500
Borato	20	500
Calcio	100	1000
Bario	100	300
Magnesio	100	1200
Estroncio	100	1000
Cinc	50	800
Aluminio	50	600
Cadmio	50	400
Plomo	2	2

(a) Concentración de yoduro 0,7 µg/ml.

(b) Concentración de yoduro 50,8 ng/ml.

El valor límite tolerado corresponde a un error no superior al 3 por 100.

DETERMINACIÓN DE INHIBIDORES

La gran disminución en las velocidades de reacción en los procesos de oxidación de LVM y LVC con cloramina T, en presencia de yoduro, cuando se encuentran presentes Ag(I), Hg(II) o Pd(II) nos pareció de

gran interés por su posible aplicación a la determinación de dichos metales en concentraciones a niveles de trazas.

En las figuras 9 y 10 se presentan las curvas absorbancia-tiempo en presencia de estos inhibidores, tanto en el caso de la oxidación del leucoverde malaquita como del violeta cristal y se observa que el efecto inhibidor sigue el orden paladio > mercurio > plata.

Se han encontrado en cada proceso las mejores condiciones experimentales para la obtención de gráficas de calibrado útiles para la determinación de microcantidades de plata, mercurio y paladio y los pro-

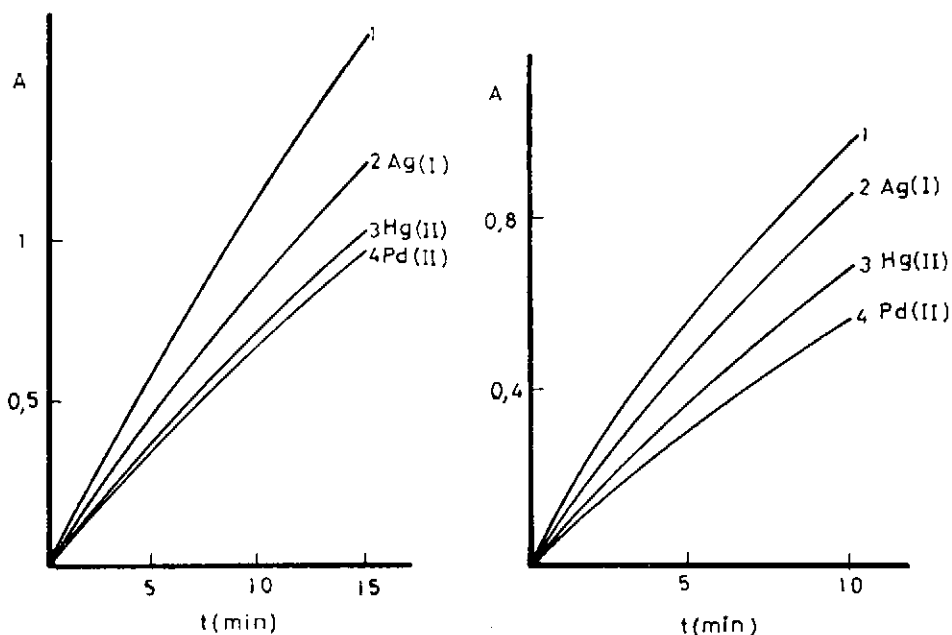


FIGURA 9

[LVM] = $3,2 \cdot 10^{-5}$ M; [Cloramina T] = $1,2 \cdot 10^{-4}$ M, pH 4,5, 40 % acetona.
T = $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Curva 1: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-6}$ M.
Curva 2: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-7}$ M.
Curva 3: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-7}$ M.
Curva 4: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{Pd}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-7}$ M.

FIGURA 10

[LVC] = $1,6 \cdot 10^{-5}$ M; [Cloramina T] = $1,7 \cdot 10^{-5}$ M; pH = 4,5; T = $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.
Curva 1: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-7}$ M.
Curva 2: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-7}$ M; $[\text{Ag}^+] = 10^{-7}$ M.
Curva 3: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-7}$ M; $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-7}$ M.
Curva 4: $[\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-7}$ M; $[\text{Pd}^{2+}] = 10^{-7}$ M.

cedimientos recomendados son extremadamente sensibles. Cuando se utiliza como reacción indicadora la oxidación del leucoverde malaquita los márgenes de concentración determinados han sido $2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ M para la plata, $1,2 \cdot 10^{-7}$ – $1,2 \cdot 10^{-6}$ M para mercurio y el paladio entre 10^{-7} – 10^{-6} M. Con el leucovioleta cristal se consigue bajar los límites de determinación, pues en este caso es posible determinar plata entre 4,32–54 ng/ml, mercurio entre 4,5–47 ng/ml y de 1,3 a 15 ng/ml de paladio.

A los resultados obtenidos en los diferentes casos se les aplicó el cálculo estadístico y en las tablas III y IV se muestran los parámetros estadísticos calculados que revelan la reproducibilidad de los métodos propuestos.

Se ha determinado también plata en diversos plomos cedidos por la empresa Peñarroya y mercurio en una blenda procedente de Asturias con muy bajo contenido en mercurio, y se consiguen muy buenos resultados experimentales, como se refleja en las tablas V y VI.

BIBLIOGRAFIA

1. E. B. SANDELL e I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1426 (1934).
2. K. CZARNECKI, *Chemia Analit.*, 5, 875 (1960).
3. P. R. BONTCHEV, *Talanta*, 17, 499 (1970).
4. V. W. TUESDALE y P. J. SMITH, *Analyst.*, 100, 111 (1975).
5. J. M. ELVEROG y P. W. CARR, *Anal. Chim. Acta*, 121, 135 (1980).
6. F. NACHMAN, G. KNAPP y H. SPITZY, *J. Chromatogr.*, 149, 603 (1978).
7. G. SVEHLA, *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, 8, 80 (1971).
8. F. FEILG y E. JUNGREIS, *Z. Analyt. Chem.*, 161, 87 (1958).
9. T. BRAUN, *Rev. Chim.*, 7, 309 (1956).
10. K. B. YATSIMIRSKI y T. J. FEDOROVA, *Proceeding of Academy of Sciences of the U. S. S. R.*, 143, 143 (1962).
11. P. J. KE y R. J. THIBERT, *Mikrochim. Acta*, 768 (1972); Id. 15 (1973); Id. 417 (1973).
12. I. F. DOLMANOVA, E. V. ELSHOVA, V. YU. NAD y T. N. SHEKHOVTSOVA, *Zh. Anal. Khim.*, 34, 1614 (1979).
13. W. KEMULA y A. AXT, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 15, 43 (1967).
14. M. K. KALINOWSKI, J. STACHURSKI y K. R. JANOWSKI, *Anal. Chim. Acta*, 117, 357 (1980).
15. E. RAMANOUSKA, I. BUNIKIENE y E. ZALIECKIENE, *Nauch. Tr. Vyssh. Ucheb. Zaved. Lit. SSR. Khim. Tekhnol.*, 16, 77 (1974).
16. A. A. FERNÁNDEZ, C. SOBEL y S. L. JACOBS, *Anal. Chem.*, 35, 1722 (1963).
17. G. SCHWARZENBACH y H. FLASHKA, *Complexometric Titrations*, 2.ª ed., Methuen (1969).
18. F. E. BEAMISH, *The Analytical Chemistry of the Noble Metals*, Pergamon Press (1966).