

## EL 9(2-PIRIDILAZO)-10-FENANTROL COMO REACTIVO ANALITICO. III DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II) y Fe(II)

POR

M. CABALLERO, M. MILLA, M. P. MARTINEZ y J. A. PEREZ-BUSTAMANTE

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz

*Recibido el 19 de diciembre de 1983*

*En versión definitiva el 16 de mayo de 1984*

**RESUMEN.**—Se ha estudiado la determinación espectrofotométrica de Zn(II) y de Fe(II) con el 9(2-piridilazo)-10-fenantrol (PAPh), que se llevan a cabo en medio acuoetanólico del 40% y a pH 10 (Zn) o en medio acuoetanólico del 60% y a pH 5 (Fe). Las absorptividades molares encontradas ascienden a  $5,3 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 560 nm para el sistema Zn(II)-PAPh y a  $1,1 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 515 nm y  $6,5 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 760 nm para el sistema Fe(II)-PAPh. Se estudian las interferencias de diversos cationes y aniones en cada una de las determinaciones fotométricas propuestas.

**SUMMARY.**—The complex systems formed by Zn(II) and Fe(II) ions with the reagent 9(2-pyridylazo)-10-phenanthrol (PAPh) have been investigated in aqueous-ethanolic media, (40% V/V) ethanol-water and pH 10 in the case of Zn(II) and 60% V/V ethanol-water and pH 5 for the Fe(II) system). The molar absorptivities calculated are  $5,3 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 560 nm for Zn(II) and  $1,1 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , at 515 nm, and  $6,5 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 760 nm for Fe(II), respectively. Interferences of different ions in the spectrophotometric determination of Zn(II) and Fe(II) have been studied.

### INTRODUCCION

Chiswell y col. (1) sintetizaron por primera vez el 9-(2-piridilazo)-10-fenantrol (PAPh) en 1964 y más tarde fue propuesto como reactivo fotométrico por su elevada sensibilidad para algunos cationes metálicos, tanto en medio homogéneo como en extracción (2).

Las aplicaciones analíticas del PAPh descritas en la bibliografía han sido llevadas a cabo fundamentalmente por Singh y col. y aparecen enumeradas en las partes I y II de esta serie (3).

Con objeto de completar el estudio de las propiedades y aplicaciones de mayor interés de este reactivo, se investigan en el presente trabajo las posibilidades analíticas de los sistemas formados por los cationes Zn(II) y Fe(II).

El complejo de Zn(II), para el que Kominami y col. (4) encontraron la estequiometría 1:1 y calcularon la constante de disociación en mezclas dioxano-agua, resulta de elevada sensibilidad a 560 nm. El complejo Fe(II)-PAPh presenta, además de un máximo a 515 nm, otro a 760 nm, longitud de onda lo suficientemente alejada de la zona de máxima absorción de otros complejos del PAPh.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Disoluciones

Disolución al 0,10% y al 0,01% del reactivo en etanol.  
Disolución acuosa de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 2.062 g/l en catión metálico y de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  de 1.000 g/l en Fe(II).

Disolución acuosa de ácido ascórbico al 1% preparada diariamente.

Las demás disoluciones utilizadas se prepararon a partir de reactivos de pureza analítica.

#### Aparatos

Espectrofotómetro Perkin-Elmer Coleman 575.  
Medidor de pH "Metrohm-Herisau" E516 Titriskop.

#### Determinación de Zn(II)

En matraces aforados de 10 ml se añade la disolución de Zn(II) (que contenga entre 1 y 9  $\mu\text{g}$  de Zn(II)), 2 ml de disolución reguladora  $\text{NaOH-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  de pH 10,0, 1 ml de PAPh en etanol al 0,01% y 3 ml de etanol. Se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia a 560 nm frente a un blanco análogo sin catión.

#### Determinación de Fe(II)

En matraces aforados de 10 ml se añade la disolución de hierro que contiene entre 10 y 40  $\mu\text{g}$  del catión, 0,5 ml de ácido ascórbico al 1%, 2 ml de disolución reguladora ácido acético-acetato sódico de pH 5,0, 0,6 ml de PAPh al 0,1% en etanol y 5,4 ml de etanol. Se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia a 515 nm ó 760 nm frente a agua, a los quince minutos de preparada la muestra.

### RESULTADOS Y DISCUSION

El PAPh forma en medio alcalino un complejo de color rojo-violeta con el ion Zn(II), que presenta dos máximos

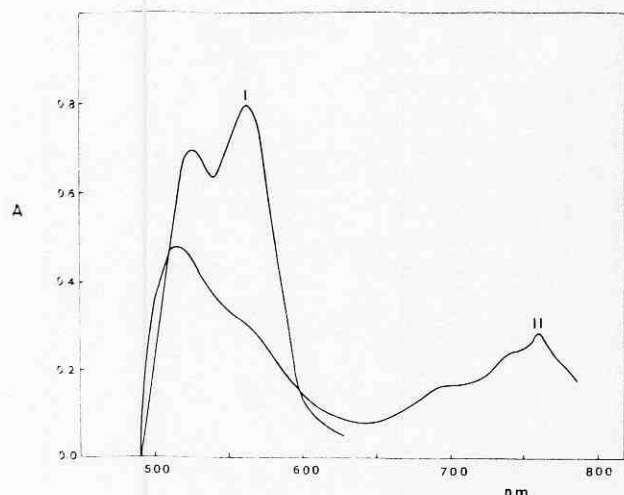


Figura 1

Espectros de absorción de los complejos de Zn(II)-PAPh (I) y Fe(II)-PAPh (II).

de absorción, uno a 535 nm y otro a 560 nm (Fig. 1, espectro I). Con Fe(II) en medio regulado a pH 5 se forma un complejo de color rojo pardo con máximos de absorción a 515 nm y 760 nm (Fig. 1, espectro II).

Se han estudiado las condiciones óptimas de formación de los dos complejos, así como sus características cinéticas. El complejo de Zn(II) se forma inmediatamente, mientras que el de Fe(II) alcanza el máximo grado de formación a los 15 min. Ambos son estables, al menos, durante 24 horas.

Como consecuencia del estudio de la influencia del pH, se elige la disolución reguladora NaOH-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pH=10,0) para el sistema Zn(II)-PAPh y la disolución reguladora ácido acético-acetato sódico (pH=5,0) para el sistema Fe(II)-PAPh.

Como en otros sistemas de este mismo reactivo, la variación de la proporción de etanol origina problemas de solubilidad cuando aquélla está por debajo de un cierto límite. El estudio de la cantidad de etanol en las muestras aconsejó el empleo de una proporción de este disolvente

TABLA I  
Características de los sistemas Zn(II)-PAPh y Fe(II)-PAPh

Característica	Zn(II)	Fe(II)
$\lambda$ máxima (nm)	525 y 560	515 y 760
pH óptimo	9 - 11	4,5 - 6,5
Ley de Beer (ppm)	0,1 - 0,9	1,0 - 4,0
Absortividad molar (l. mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	5,3.10 <sup>4</sup> (560 nm)	1,1.10 <sup>4</sup> (515 nm) 6,5.10 <sup>3</sup> (760 nm)
Índice de sensibilidad ( $\mu$ g.cm <sup>-2</sup> )	0,0012	0,0051 (515 nm) 0,0086 (760 nm)
% error fotométrico (P=0,05, n=11)	$\pm$ 0,30	$\pm$ 1,2
Intervalo de mínimo error (ppm)	0,3 - 0,8	1,5 - 4,0
Estequiometría (M/L)	1:2 (525 y 560 nm)	1:2 (515 y 760 nm)

TABLA II  
Interferencias de diferentes iones en la determinación de 0,5 ppm de Zn y 2,5 ppm de Fe.

## a) Determinación de Zn:

## Iones que interfieren en cantidades de:

0,2 ppm	1 ppm	5 ppm	25 ppm
Cu(II)	Ag(I)	Pb(II)	V(V)
Cd(II)	EDTA	Hg(II)	CN <sup>-</sup>
Pd(II)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	W(VI)	
Ni(II)			
Co(II)			
Mn(II)			

## Iones que no interfieren hasta

## 1000 ppm:

F<sup>-</sup>  
tartrato  
citrato  
oxalato  
SCN<sup>-</sup>

b) De

Iones

2 ppm

Ag(I)

Pd(II)

Ni(II)

Hg(II)

citrate

fosfato

EDTA

Reactivo

1(2-pirid  
(PAN):2(2-pirid  
( $\alpha$ -PAN)2[(5-nit  
-naftol(54(2-pirid  
(PAR)2(2-pirid  
(PAC)1(2-pirid  
4(2-pirid9(2-pirid  
(PAPh)

a) Extraído:



del 40% para el sistema de Zn(II) y del 60% para el sistema del Fe(II).

La aplicación de los métodos de la relación molar, las variaciones continuas y las rectas de Asmus demuestra la existencia de una relación estequiométrica 1:2 metal/li-gando para ambos complejos. El complejo de hierro se forma por adición de ácido ascórbico, por lo que parece deducirse que el estado de oxidación del metal en el complejo es + 2.

Las características más importantes de los dos sistemas estudiados se resumen en la Tabla I.

Se han estudiado finalmente las interferencias producidas por la presencia de diferentes iones en la determinación fotométrica de 0,5 ppm de Zn (criterio de interferencia utilizado: 3s) y 2,5 ppm de Fe (criterio utilizado: 2s), cuyos resultados aparecen en la Tabla II.

En la Tabla III se hace un estudio comparativo de la determinación de Fe y Zn con diferentes derivados azoicos de tipo piridilazo, tanto en extracción como en medio homogéneo. Las características fotométricas de los sistemas Fe(II) y Zn(II) con PAPH son comparables y en algunos casos, como en el Zn(II), superiores en cuanto a sensibilidad, simplicidad y longitud de onda más favorable, a las de otros piridilazoderivados utilizados para la determinación de estos iones.

## BIBLIOGRAFIA

1. CHISWELL, B.; LIONS, F. y TOMLINSON, M. L.; *Inorg. Chem.*, **3**, (4), 492 (1964).
2. KAWASE, A.; *Bunseki Kagaku*, **18**, (4), 463 (1969).
3. MILLA, M.; MARTINEZ, M. P. y PEREZ-BUSTAMANTE, J. A.; *Iestos Anales*, pendiente de publicación).
4. KOMINAMI, B. y KAWASE, A.; *Bunseki Kagaku*, **22**, (7), 860 (1973).
5. SHIBATA, S.; *Anal. Chim. Acta*, **25**, 348 (1961).
6. BERGER, W. y ELVERS, H.; *Z. Anal. Chem.*, **171**, 255 (1959).
7. KAWASE, A.; *Bunseki Kagaku*, **16**, 569 (1967).
8. IWAMOTO, T.; *Bunseki Kagaku*, **10**, 189 (1961).
9. IWAMOTO, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 605 (1961).
10. TAKEUCHI, T. y SHIJO, Y.; *Bunseki Kagaku*, **14**, 931 (1965).
11. YOTSUYANAGI, T.; GOTO, K. y NAYAGAMA, M.; *Bunseki Kagaku*, **18**, 184 (1969).
12. HNILIČKOVA, M. y SOMMER, L.; *Collection Czech. Chem. Commun.*, **26**, 2189 (1961).
13. NAKAGAWA, G. y WADA, H.; *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 1098 (1962).
14. TALIPOV, Sh. T.; DAVRANOVA, R.; DZHIYANBAEVA, R. Kh. y POLISKAYA, S. E.; *Nauch. Tr. Tashkent. Gos. Univ.*, n° 419, 66 (1972).
15. MIRZAKAZYMOV, T. M.; RAKHMATULLAEV, K. Z. y TALIPOV, Sh. T.; *Uzb. Khim. Zh.*, **12**(5), 29 (1968).

## INTRO

Los compu-  
ble a pe-  
su pre-  
general-  
mera h-  
derivad-  
basa en  
bonilos  
cia de  
oxidaci-  
explora

Con  
Mo(CO  
tado; X  
bles de

En  
(14) M  
mente  
nofosfi-  
tos qu  
L<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

## PARTE

### Produc

Iodo  
no, amir  
sin post  
Ph) fuer  
16). Lo  
técnicas