



Universidad Nacional
Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"



V N A M

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE La^{3+} CON SULFONAZO III COMO AGENTE
CROMOGENICO EN MEDIO ETANOL-AGUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

LAURA OLIVIA FRAGOSO TRON

DIRECTORA DE TESIS: M. en C. MARIA GUADALUPE PEREZ CABALLERO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

OBJETIVOS	4
1. SINTESIS	5
2. INTRODUCCION.....	7
2.1 Características Físicas y Químicas del Lantano y Tierras Raras	8
2.2 Importancia y Usos de las Tierras Raras	11
2.3 Producción en México de las Tierras Raras	14
2.4 Los Métodos Espectrofotométricos en la determinación de las Tierras Raras	15
2.4.1. Generalidades	15
2.4.2 Fundamento del Método Espectrofotométrico	16
2.4.3 Espectrofotometría Visible-Ultravioleta en la determinación de las Tierras Raras.....	23
2.4.4 Clasificación de los métodos Espectrofotométricos	24
2.4.5 Modalidades en determinaciones espectrofotométricas	24
2.4.6 Clasificación de los Reactivos Cromogénicos más utilizados en la determinación de Tierras Raras	26
2.4.7 Características Físicas y Químicas del Sulfonato III	29
3. FUNDAMENTO TEORICO	31
3.1 Propiedades generales de los Disolventes	31

3.1.1 Disolventes Moleculares Disociantes	33
3.2 pH en solventes no Acuosos y Mezcla	
Agua - Solventes no miscibles	38
3.2.1 pH en Soluciones Acuosas	38
3.2.2 pH en Soluciones No Acuosas	44
3.2.3 Relación de Escalas de pH en mezclas	
Etanol - Agua con respecto a la escala de pH	
en Medio Acuoso	49
3.3 Efecto de los Disolventes en los Sistemas	
Espectrofotométricos	51
3.3.1 Efectos Fisicoquímicos	51
3.3.2 Efecto de los Solventes No Acuosos en	
un Sistema de determinación	53
3.3.3 Efectos sobre las Propiedades Espectrales	54
4. PARTE EXPERIMENTAL	57
4.1 Equipo y Materiales	59
4.2 Reactivos	59
4.3 Preparación de Soluciones	60
4.4 Procedimiento Analítico	61
4.4.1 Obtención de la Curva de Calibración	
en Medio Acuoso	61
4.4.2 Obtención de la Curva de Calibración	
en Medio Etanol - Agua	62
4.5 Determinación Experimental de	
pH etanólico	63
5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	65

5.1 Características Espectrales del Sulfonazo III y del Complejo Lantano - Sulfonazo III en Medio Acuoso y Etanol - Agua	66
5.2 Efecto de la Proporción Etanol - Agua en los valores de Absorbancia del Complejo Lantano - Sulfonazo III	71
5.3 Efecto del pH del Sistema Amortiguador en los valores de Absorbancia para el Complejo Lantano - Sulfonazo III en Medio Acuoso	74
5.3.1 pH en Medio Acuoso	74
5.3.2 Naturaleza del Sistema Amortiguador	76
5.4 Efecto del pH en Medio Etanólico	77
5.5 Efecto del Sistema Amortiguador en Medio Etanólico	79
5.6 Concentración óptima de Sulfonazo III en Medio Etanólico	86
5.7 Estabilidad del Complejo Lantano - Sulfonazo III en Medio Acuoso y Etanol - Agua	90
5.8 Curvas de Calibración y Reproducibilidad en ambos medios	92
5.8.1 Curvas de Calibración	92
5.8.2 Reproducibilidad	94
5.9 Efecto de los Iones interferentes en el Sistema de determinación Lantano - Sulfonazo III	96
6. CONCLUSIONES	98
7. BIBLIOGRAFIA	100

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

* ESTABLECER UN METODO ESPECTROFOTOMETRICO PARA LA DETERMINACION DE TRAZAS DE LANTANO EN MEDIO ACUOSO Y EN MEDIO ETANOL - AGUA UTILIZANDO SULFONAZO III COMO AGENTE CROMOGENICO.

OBJETIVOS PARTICULARES.

* ESTABLECER LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA LA FORMACION DEL COMPLEJO LANTANO-SULFONAZO III EN MEDIO ACUOSO Y ETANOL - AGUA Y CONCLUIR SOBRE LA SENSIBILIDAD DE CADA SISTEMA.

* DETERMINAR LA INTERFERENCIA DE LOS IONES PRESENTES EN MATRICES REALES SIMULADAS EN LOS ANTERIORES SISTEMAS Y CONCLUIR SOBRE LA SELECTIVIDAD.

SINTESIS

1. SINTESIS .

En la **Introducción** se exponen todas las generalidades involucradas en el tema de tesis las cuales van desde las características físicas hasta las características químicas del Lantano y las Tierras Raras (T.R.); su importancia; producción en México, el método espectrofotométrico en la determinación de T.R.; su fundamento en el intervalo del espectro ultravioleta visible; la clasificación de los métodos espectrofotométricos la clasificación de los reactivos cromogénicos más utilizados, así como las características físicas y químicas del Sulfonazo III y su acción como agente cromogénico.

El **Fundamento Teórico** trata acerca de la determinación y el estudio del pH en medios no acuosos y mezclas agua - solventes miscibles así como de los efectos del uso de disolventes no acuosos en los sistemas de determinación espectrofotométricos.

En la **Parte Experimental**, se hace referencia de manera general al desarrollo y metodología seguidos.

Posteriormente, en el siguiente capítulo - **Análisis y Discusión de Resultados**-, se muestra un estudio sobre las condiciones óptimas para llevar a cabo la determinación espectrofotométrica del lantano con Sulfonazo III; comenzando por una exposición de las características espectrales del Sulfonazo III y del complejo La - Sulfonazo III, que son a saber: λ (longitud de onda) máxima, concentración óptima del agente cromogénico, pH óptimo para la determinación, empleo del sistema amortiguador más apropiado, uso de un medio no acuoso

miscible, la proporción óptima del solvente en el sistema de determinación, efecto del sistema amortiguador en la mezcla de solventes etanol - agua. También se expone la aproximación al caso real, el realizar un estudio de Interferencias, previa realización de la curva de calibración en ambos medios (etanólico y acuoso).

Por último se infieren las **Conclusiones** que se obtuvieron a partir de los objetivos planteados y el análisis de los resultados obtenidos.

INTRODUCCION

Los resultados que han arrojado estudios realizados indican que México es, al parecer, un país que posee yacimientos de tierras raras, sobre todo, en la región norte; y, dado que éstas han cobrado un auge por la infinidad de usos que se les puede dar en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, (por ejemplo como constituyentes de superconductores, como reguladores de las reacciones nucleares, en la industria de las telecomunicaciones, etc.), razón de más para estudiar los yacimientos propios y técnicas de determinación que sean accesibles a las condiciones económicas existentes en este país.

El método instrumental que fue desarrollado en el presente trabajo es el *espectrofotométrico*, uno de los más frecuentemente utilizados en el análisis. El término *Espectrofotometría* sugiere la medición de la energía radiante que absorbe (o emite) un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, así como las mediciones de esta energía por separado a una longitud de onda determinada. La gran difusión de éste método es consecuencia de los siguientes factores: el amplio intervalo de longitudes de onda y sus diferentes modos de interacción con las especies químicas; la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos, y los ventajas inherentes al método; entre las cuales encontramos: análisis rápido, fácil repetición y reproducibilidad y sobretodo la adecuación para el análisis de trazas por su elevada sensibilidad.

Para efectos del presente estudio, se trabajó en el intervalo del espectro visible, donde la absorción de las radiaciones afectan a los electrones de la capa externa (de valencia) de los átomos, iones o moléculas, cuya característica principal es presentar diferentes coloraciones, según las condiciones experimentales.

2.1 Características físicas y químicas del lantano y las tierras raras.

El **Lantano**, metal representativo de las tierras raras, su número atómico es 57, tiene un peso atómico de 138.9055 g/mol; su estado de oxidación más común de III^+ . Existen 2 isótopos naturales que son el ^{139}La (99.91%) y el ^{138}La (que representa tan sólo el 0.089%). La abundancia del metal en la corteza terrestre es de 5 a 18 p.p.m. Generalmente se encuentra asociado con el cerio y otros lantánidos en forma de minerales, de los cuales, los de mayor interés comercial son la monacita, la bastnaesita, la xenotima y la cerita.

El gran grupo de elementos en el sexto periodo de la tabla periódica conocido como tierras raras o lantánidos incluye 15 elementos: lantano (La), cerio (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), yterbio (Yb) y el lutecio (Lu). En la naturaleza las tierras raras se encuentran con el itrio, el cual tiene propiedades químicas muy similares y generalmente se estudia junto con las tierras raras.

Desde su descubrimiento en 1794 - por Johann Gadolin (de la Academia de San Petesburgo) - en el mineral iterbita (posteriormente llamado gadolinita), las tierras raras han atraído el interés de muchos investigadores por casi dos siglos.

En vista de la extraordinaria similitud en las propiedades químicas de las tierras raras, el estudio sistemático dirigido a la separación de los elementos puros, requirió un esfuerzo considerable por parte de los químicos dedicados a ello, sobre todo en los siglos XIX y XX; por ejemplo J. Berzelius, C. Mosander, Lecoq de Boisbaudran, J. Marignac, E. Demarçay, D.I. Mendeleev, entre otros (22).

El advenimiento de la Teoría de Bohr de la estructura atómica dió una explicación natural a la serie de los lantánidos y estableció su verdadera posición en la tabla periódica. La idea de localizar en un cuadro separado a las tierras raras fue abandonada y los 15 elementos fueron localizados en una sola posición, originalmente asignada al lantano, lo cual enfatizó la inusual semejanza en las propiedades físicas y químicas de los elementos, aclarando la excepción en su estructura nuclear. Esta nueva clasificación de las tierras raras brindó más herramientas que las ofrecidas por el tratamiento como elementos transuránicos. Por analogía con la serie lantánida, los elementos transuránicos, comenzando con el actinio, fueron agrupados en una serie simple llamada serie actínida.

El comportamiento geoquímico común entre el itrio y las tierras raras es atribuido a su similitud cristaloquímica y al rango de radios iónicos de 1.06 Å del lantano al 0.85 Å para el lutecio y para el itrio de 0.88 Å, el cual decrece regularmente a lo largo de la serie como resultado de la llamada contracción lantánida. En la tabla de la siguiente página se encuentran resumidos algunos datos estructurales para las tierras raras (22).

Existe un reducido efecto pantalla de los electrones f , lo que trae como consecuencia un aumento continuo en la carga nuclear efectiva y, por tanto, una reducción en el radio atómico, siendo aún más notable en el radio de los cationes Ln^{3+} (donde Ln = Lantánido). El incremento de la carga nuclear efectiva provoca una mayor atracción de los electrones por el núcleo y, como consecuencia lógica, el elemento más pesado de ellos, el lutecio, es el que presenta el menor radio. Las bandas de absorción que se encuentran en el espectro visible - ultravioleta de los iones de los elementos lantánidos, poseen características de líneas; sin embargo, en muchos casos se encuentran bandas muy anchas que pueden asignarse a

ESTRUCTURA ELECTRONICA, VALENCIA Y RADIO IONICO DEL ITRIO Y DE LAS TIERRAS RARAS

Elemento	No. Atómico	Configuración electrónica				Valencia	Radio iónico R ³⁺ (Å)
		Ln ⁰	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺		
Y	39	4d ⁵ s ²		--		3	0.88
La	57	5d ⁶ s ²		--		3	1.061
Ce	58	4f ⁵ 3d ⁵ s ²		4f	--	3, 4	1.034
Pr	59	4f ³ 6s ²		4f ²	4f	3, 4	1.013
Nd	60	4f ⁴ 6s ²		4f ³		3	0.995
Pm	61	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴		3	0.979
Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵		2, 3	0.964
Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶		2, 3	0.950
Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷		3	0.938
Tb	65	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸	4f ⁷	3, 4	0.923
Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹		3	0.908
Hu	67	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰		3	0.894
Er	68	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹		3	0.881
Tm	69	4f ¹³ 6s ²		4f ¹²		3	0.869
Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³		2, 3	0.858
Lu	71	4f ¹⁵ 6s ²		4f ¹⁴		3	0.848

transiciones en las cuales un electrón f es excitado hasta un orbital exterior d, s ó p. Puesto que estos niveles sufren grandes estrechamientos por los campos exteriores, el ancho de las bandas de absorción observadas puede atribuirse al ancho de estos estados superiores.

Los colores de los cationes de los iones Ln^{3+} se enlistan en la siguiente tabla:

ION	COLOR	ION
La	incoloro	Lu
Ce	incoloro	Yb
Pr	verde	Tm
Nd	rojizo	Er
Pm	amarillo - rosado	Ho
Sm	amarillo	Dy
Eu	amarillo - pálido	Tb
Gd	incoloro	Gd

2.2 Importancia y usos de las tierras raras.

El uso de las tierras raras ha evolucionado de una manera sorprendente, pues va desde el empleo del óxido de cerio en procesos de pulido, hasta los fenómenos de luminiscencia y magnetismo; cristales con efectos laser; aditivos para catalizadores; y, últimamente en los superconductores de alta temperatura crítica. La demanda creciente de nuevos productos y materiales de alta tecnología ha provocado el desarrollo de nuevos usos y técnicas en diversas aplicaciones tanto industriales como científicas (10).

a) **Metalurgia:** las tierras raras se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades de aleaciones y aceros, como en el proceso de fabricación de hierro dulce. Pueden facilitar la plasticidad de los aceros ya que aumentan sustancialmente la capacidad de laminarlos. También pueden permitir una mayor resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades de impacto a bajas y altas temperaturas. Las tierras raras se utilizan también en los metales no ferrosos (magnesio y aluminio) y en las fundiciones. El tiempo de vida de las aleaciones de Ni-Cr y Fe-Cr-Al aumenta notablemente (más de diez veces en algunos casos) al agregarles pequeñas porciones de tierras raras

b) **Geoquímica:** Las tierras raras se utilizan para clasificar algunas rocas en función de su génesis y de su material de origen. Se ha encontrado que las tierras raras son de gran utilidad para solucionar problemas de petrogénesis de las rocas volcánicas.

c) **Industria Nuclear:** Las aplicaciones de las tierras raras en ésta industria son múltiples. Por ejemplo, elementos como el samario, el europio y el gadolinio, que tienen gran capacidad de captura, se utilizan en las barras de control de los reactores nucleares.

d) **Luminiscencia:** En la década de los sesenta se produjo la primera explotación comercial de la luminiscencia de las tierras raras con el uso del europio en la televisión de color. Desde entonces, la luminiscencia de las tierras raras se desarrolló en gran escala, y actualmente constituye uno de los sectores industriales de mayor importancia financiera para dichos elementos. Dentro de las áreas más importantes, se pueden mencionar la radioluminiscencia, la cátodoluminiscencia, la televisión, los láseres, etc.

Otros campos de la aplicación de las tierras raras son la industria vidriera, fabricación de cerámicas, biología, medicina, electrónica, almacenamiento de hidrógeno y catalizadores. Uno de los sectores más prometedores es la fabricación de materiales de alto valor tecnológico: los superconductores de alta temperatura crítica.

Por todo lo anterior, se ha visto un aumento substancial en la demanda de tierras raras a nivel mundial y en el siguiente cuadro se resumen las demandas probables hasta el año 2000:

RESUMEN DE LOS PRONOSTICOS DE LA DEMANDA POR AÑO DE LOS ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS (INCLUYENDO AL ITRIO) POR LOS ESTADOS UNIDOS Y LOS DEMAS PAISES DEL MUNDO. *

	<u>PROBABILIDAD (TONELADAS)</u>
	<u>AÑO 2000</u>
ESTADOS UNIDOS	
Demanda Anual	57,000
Demanda Acumulada	805,000
RESTO DEL MUNDO	
Demanda Anual	63,000
Demanda Acumulada	745,000
MUNDIAL	
Demanda Anual	120,000
Demanda Acumulada	1,550,000

* U.S. Department of Commerce. National Technical Information Service.

2.3 Producción en México de las tierras raras.

En México, país con grandes recursos minerales, las tierras raras (T.R.) podrían representar una gran fuente de ingresos ya que algunos yacimientos de minerales contienen cantidades que van entre el 1 y el 11% de ellos ⁽¹⁰⁾.

Por ejemplo, las fosforitas de Baja California, explotadas a gran escala contienen cantidades considerables de T.R.; asimismo las sinitas de nefelina, minerales procesados para la extracción de aluminio los contienen. El contenido promedio en ambos minerales es de 1600 ppm (partes por millón, es decir los mg de T.R. por Kg de mineral), cantidad que de ningún modo debe ser despreciada dadas las toneladas procesadas y la posible recuperación de otro importante metal como es el potasio, durante el proceso.

En el noroeste del país se encuentran una serie de vetas de carbonitas minerales que puede contener hasta un 1.1% de T.R.

La apatita asociada con la magnetita - hematita contienen entre el 1 y el 11% de T.R.

2.4 Los métodos espectrofotométricos en la determinación de las tierras raras

2.4.1. Generalidades

Con el gran avance tecnológico - a nivel mundial - en el estudio de las tierras raras, debido a sus peculiaridades y a la gran importancia que han cobrado en las múltiples áreas de la ciencia y la tecnología, se han tenido que desarrollar diversos métodos de separación y cuantificación. Los primeros, tienen como objetivo principal purificar y eliminar las interferencias que se encuentran junto con las tierras raras en las muestras ya sean minerales o aleaciones; entre éstos se encuentran los Métodos de Extracción líquido-líquido y la Cromatografía de Intercambio Iónico. Los métodos de cuantificación, dependen de manera significativa de los Métodos de Separación, es decir, si ésta se lleva de manera satisfactoria, y son eliminadas la mayor parte de las interferencias, la cuantificación se facilita sobremedida; en cambio, si la concentración del analito es muy baja y la complejidad de la matriz es grande, el problema del análisis se torna cada vez más complicado. Entre los Métodos de Cuantificación se tienen (11): la fluorescencia de rayos X, el análisis por activación neutrónica, el ICP (Inductively Coupled Plasma), que son métodos que presentan las ventajas de ser muy selectivos y sensibles, pero son extremadamente costosos y poco accesibles, dada su elevada sofisticación tecnológica, por lo que se debe pensar en métodos alternativos para realizar la detección y cuantificación, que tengan las características deseadas de sensibilidad y selectividad, que sean accesibles y que presenten un costo razonablemente más económico.

Entre los métodos de cuantificación y detección que cumplen estas características, existen los métodos electroquímico y espectrofotométrico de determinación, del cual se ocupa el presente trabajo.

2.4.2 Fundamento del Método Espectrofotométrico.

Durante mucho tiempo los químicos han utilizado el color como una ayuda para la identificación de las sustancias químicas. La Espectrofotometría se puede considerar como la extensión de la inspección visual, en donde un estudio más detallado de la absorción de energía radiante por las especies químicas, permite una mayor precisión en su caracterización y cuantificación. Al reemplazar el ojo humano por otros detectores de radiación, es posible estudiar la absorción de energía -de diversas especies químicas-, fuera de la región visible del espectro y, consecuentemente, tener la capacidad de realizar análisis tanto en el intervalo de las radiaciones ultravioleta (UV.), como en otras regiones de la energía radiante.

Se ha postulado que el método espectrofotométrico se basa en la interacción de la energía radiante y la materia. En este estudio se trabajó en el intervalo del espectro visible, donde el fenómeno de absorción de las radiaciones afecta a los electrones de la capa externa (llamada también de valencia), de los iones o moléculas. Pero además, tal capa tiene la característica de presentar diferentes coloraciones, según las condiciones en las que se encuentre la sustancia con la que se esté trabajando. El término Espectrofotometría hace referencia al uso de la luz para medir la concentración de algún analito (23,24)

La luz o radiación electromagnética puede ser descrita por sus propiedades de partícula o de onda. La naturaleza de onda de la radiación electromagnética puede ser visualizada, (como se muestra en la Figura 1):

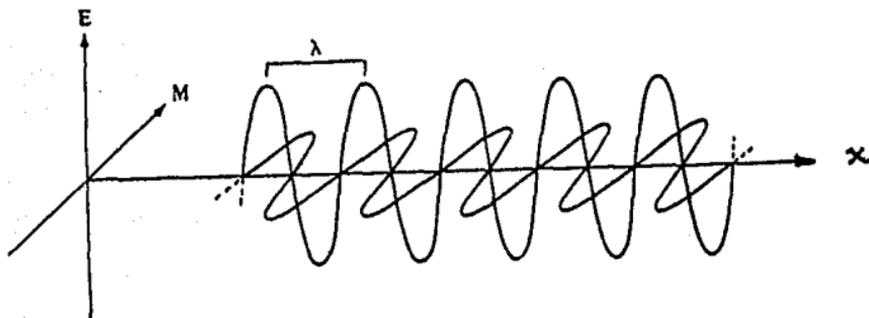


Figura 1. Representación gráfica de la radiación electromagnética (24).

consiste en dos campos oscilantes, el eléctrico (E) y el magnético (M), los cuales se encuentran en ángulo recto uno del otro. La radiación electromagnética viaja a una velocidad constante en un medio determinado (en el vacío es de 2.997×10^{10} cm / seg que es la velocidad de la luz), y es representada por C. En cualquier otro medio la velocidad de la luz es C / η ; donde η es el índice de refracción del medio. Dado que $\eta \geq 1$, la luz viaja más despacio en cualquier medio que en el vacío.

Para describir a la radiación electromagnética como onda, también se definen la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν). La primera (λ) es la distancia entre los picos o valles de la onda. Puede estar dada en centímetros, pero dadas las pequeñísimas longitudes de onda que se

manejan se usan más comúnmente unidades como el nanómetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) y el angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$). La frecuencia (ν) es el número de oscilaciones completas que la onda hace por unidad de tiempo. La unidad de la frecuencia es s^{-1} que es conocida como hertz (Hz) si la frecuencia de la oscilación es de 10^6 s^{-1} (10^6 Hz) es entonces conocida como 1 megahertz (1 MHz).

La relación entre frecuencia y longitud de onda es:

$$\lambda \nu = c \quad \dots (1)$$

Para comprender la energía de la radiación electromagnética, es más conveniente pensar que la luz puede comportarse como un conjunto de partículas denominadas fotones o cuantos. La luz de una cierta longitud de onda (o frecuencia), está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía; así las propiedades de partícula son expresadas en términos de fotones. Cada fotón lleva una energía, $E_{\text{fotón}}$, la cual está definida para un haz de luz monocromática, por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{fotón}} = h \nu \quad \dots (2)$$

donde h es la constante de Planck ($h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

En la ecuación (2) se puntualiza que la energía es proporcional a la frecuencia. Combinando ambas ecuaciones:

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (3)$$

donde se puede observar que la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda. Además un mol de fotones de una longitud de onda dada es llamado *einstein* y es igual a $N h \nu$ donde N es el Número de Avogadro ($N = 6.023 \times 10^{23}$ partículas / mol). Para una caracterización energética se asume que todos los fotones tienen la misma frecuencia y son llamados monocromáticos (de un mismo "color" porque todos tienen la misma longitud de onda y, consecuentemente, la misma frecuencia).

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se ve incrementada, por lo que podemos decir que, entonces, la molécula es promovida a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón de energía, esta energía se ve disminuida. El menor estado energético de una molécula se denomina estado basal.

En caso de que la luz sea absorbida por una muestra, el poder radiante o potencia de un haz de energía electromagnética se verá disminuido. El poder radiante (\mathcal{P}) se refiere a la energía por segundo por unidad de área del haz de luz. La Figura 2 muestra el esquema de un sistema espectrofotométrico muy simplificado.

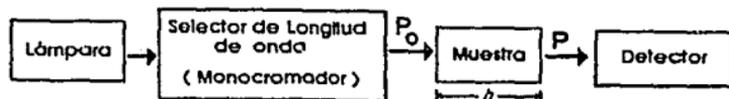


Fig. 2 Esquema Espectrofotométrico Simplificado.

En forma resumida, un espectrofotómetro funciona según las siguientes bases:

- 1) Un haz de luz pasa por un monocromador (un prisma, o filtro), el cual selecciona una longitud de onda determinada (λ).
- 2) El haz de luz de longitud de onda λ con un poder radiante P_0 , atraviesa una muestra de longitud de paso b .
- 3) El poder radiante del haz de luz emerge del otro lado de la muestra es P .

Puesto que algo de la luz puede ser absorbida por la muestra se considera que $P < P_0$.

La **Transmitancia**, T , se define como la fracción del haz de luz original que pase a través de la muestra:

$$T = P / P_0 \dots (4)$$

Por lo tanto, T tiene un dominio de cero a uno. El porcentaje de Transmitancia es simplemente $100 \cdot T$, con dominio entre cero y 100%. Existe una cantidad más usualmente usada: la **Absorbancia**, que se define como:

$$A = \log_{10}(P_0 / P) = -\log T \dots (5)$$

La razón por la que la absorbancia es importante es porque en

sistemas ideales es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes de luz en la muestra:

$$A_x(\lambda) = \epsilon_x(\lambda) b C_x \dots (8)$$

esta ecuación se llama Ley de Beer-Lambert o simplemente Ley de Beer, donde:

- $A_x(\lambda)$ = Absorbancia de una sustancia x , que es una cantidad adimensional
- C_x = concentración del analito x en la muestra a analizar. Sus unidades más usuales son moles por litro (M), aunque puede estar dada en otras unidades.
- $\epsilon_x(\lambda)$ = coeficiente de absortividad molar cuyas unidades son $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ o en otras unidades lo mismo que C_x .
- b = es la longitud de paso óptico y sus unidades más usuales son cm.

Puesto que A y ϵ dependen de la longitud de onda, se escribe λ como indicativo de que la Ley de Beer se cumple para un analito x en una determinada longitud de onda. La cantidad ϵ es un simple coeficiente de proporcionalidad entre el valor de absorbancia A y el producto $b C_x$. Un espectro de absorción es un gráfico que muestra las variaciones de A o ϵ con el cambio de longitud de onda. Los sistemas que generalmente son utilizados en determinaciones espectrofotométricas, son moléculas poliatómicas. El espectro de absorción de tales sustancias da lugar a bandas anchas resultantes de la superposición de niveles energéticos de los tipos electrónico, vibracional y rotacional.

Existen algunas sustancias capaces de colorear a otras, las cuales se denominan **Agentes Cromogénicos**⁽²⁴⁾ que son moléculas orgánicas de

elevados pesos moleculares y estructura compleja, que contienen uno o varios grupos cromóforos, los cuales son responsables de la absorción de la luz. Cualquier sustancia que tenga la capacidad de absorber luz visible presenta color. El color transmitido es el complementario del color absorbido. La siguiente tabla muestra una guía general de colores absorbidos y transmitidos en algunos intervalos del espectro visible:

Longitud de Onda de máxima absorción	Color Absorbido	Color Transmitido
380 - 420	Violeta	Verde - Amarillo
420 - 440	Azul - Violeta	Amarillo
440 - 470	Azul	Naranja
470 - 500	Azul - Verde	Rojo
500 - 520	Verde	Púrpura
520 - 550	Amarillo - Verde	Violeta
550 - 580	Amarillo	Violeta - Azul
580 - 620	Naranja	Azul
620 - 680	Rojo	Azul - Verde
680 - 780	Púrpura	Verde

Colores de la Luz Visible.

2.4.3. Espectrofotometría Visible - Ultravioleta en la determinación de las Tierras Raras.

Existen reportados en la literatura infinidad de trabajos relacionados con determinaciones espectrofotométricas de tierras raras con el uso de reactivos cromogénicos, para realizar a cabo cuantificaciones en la región del espectro U.V.-Visible.

La **Espectrofotometría de Absorción U.V.-Visible**, constituye un método óptico de análisis, relativamente sencillo, económico y de uso general. Su dominio de aplicación es muy amplio, ya que si el elemento a valorar es poco absorbente, como la mayoría de las tierras raras, la adición de un agente cromogénico, permite la formación de un compuesto más absorbente. La sensibilidad del método es muy variable, ya que puede ir desde decenas de p.p.m. cuando se trata de una determinación directa de algún ion, hasta alcanzar fracciones de p.p.m. por la utilización de un agente cromogénico adecuado, lo que hace que el método tenga una sensibilidad significativa. Aunque la selectividad del método es mediana, lo que constituye de algun modo una desventaja, ésta puede ser mejorada por medio del manejo de algunas propiedades físicoquímicas de la disolución, como pH, reacciones redox y de enmascaramiento para eliminar las interferencias, uso de disolventes orgánicos en el sistema de determinación, extracciones previas a la determinación (11), etcétera.

La precisión del método depende de diversos parámetros, algunos de estos son, el instrumento utilizado y las condiciones experimentales.

2.4.4. Clasificación de los Métodos Espectrofotométricos.

Los métodos espectrofotométricos se han dividido en (11):

1. Métodos Espectrofotométricos Directos (E.D.):

- a) Métodos basados en la absorción directa de los iones de tierras raras.
- b) Métodos basados en la formación de iones complejos coloridos de los iones de tierras raras con diversos reactivos cromogénicos.

2. Métodos Espectrofotométricos por Extracción (E.E.):

Basados en la extracción previa a la detección analítica del complejo tierra rara-reactivo cromogénico en una fase orgánica adecuada.

2.4.5. Modalidades en determinaciones espectrofotométricas

Dentro de los métodos espectrofotométricos de determinación directa donde se parte de la formación de complejos binarios del tipo M-L (donde M es el ion metálico en cuestión y L el reactivo cromogénico), existen algunas modalidades que permiten aumentar la selectividad y sensibilidad del método, entre las que podemos contar:

1) el uso de aminas terciarias en el sistema de determinación para la estabilización de complejos o por formación de complejos mixtos M-L-X (donde X es la amina terciaria).

11) la adición de agentes surfactantes en la que podemos tener la formación de un complejo mixto del tipo M-L-S (donde S = surfactante), o la formación de conglomerados micelares (También llamado efecto micela, que ocurre cerca de la concentración micelar crítica)

111) la adición de solventes orgánicos, tanto puros, como mezclas solvente orgánico-agua en proporciones óptimas para la determinación.

En lo que respecta a métodos espectrofotométricos por extracción tenemos las siguientes variantes:

1) Complejos tipo M - L donde L puede ser el reactivo cromogénico así como el extrayente.

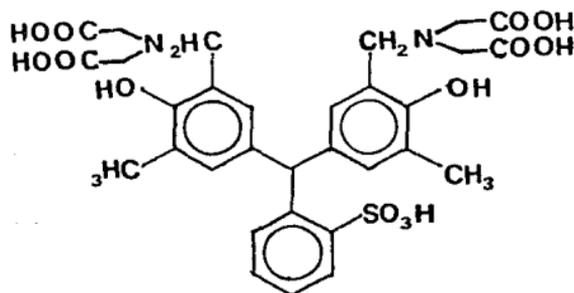
11) Complejos M - L - X donde X puede ser otro compuesto involucrado en el sistema de extracción (por ejemplo solvente, surfactante, etc)

El método de determinación utilizado en este trabajo es directo con el uso de un disolvente no acuoso miscible en agua, como el Etanol.

2.4.6. Clasificación de los Reactivos Cromogénicos más utilizados en la determinación de Tierras Raras.

Existen tres grandes grupos de reactivos cromogénicos que son utilizados tanto en E.D. como en E.E., clasificados como sigue (11):

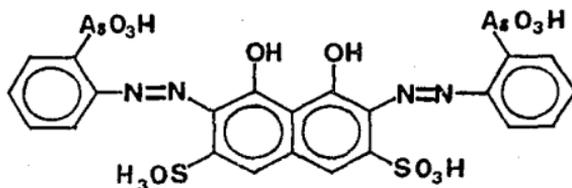
* Grupo A: Derivados del Trifenilmetano: la mayoría de las determinaciones son de E.D. aunque existen algunos métodos por E.E. Algunos agentes cromogénicos representativos de este grupo son Naranja de Xilenol, Azul de Metiltimol y el Cromo de Azurol S. El uso de agentes surfactantes es frecuentemente reportado.



NARANJA DE XILENOL

(3,3' bis (N,N-di(carboximetil)aminometil)-o-cresosulfonftaleína

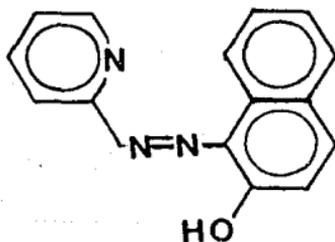
* **Grupo B: Derivados del Acido Cromotrópico:** Este grupo es el más numeroso, predominan los métodos E.D. Entre los más utilizados podemos encontrar a los derivados bisezo del Acido Cromotrópico como el Clorofosfenezo III, el Arsenazo III y el Sulfonezo III. No es común el uso de agentes surfactantes, aunque si han sido reportadas algunas determinaciones. El control del pH es muy importante en este tipo de sistemas, ya que se trata de compuestos polifácidos.



ARSENAZO III

Acido 3,6-di-(2-arsonofenilazo)-4,5-dihidroxinaftalen-2,7-disulfónico

* **Grupo C: Derivados del Piridilazo:** Dentro de este grupo se utilizan tanto la E.E como la E.D., sin agregar agentes surfactantes. Los principales reactivos del grupo son: PAR, PAN y el 5-Bromo-PADAP. Se trata de reactivos sensibles y poco selectivos, con excepción del último que permite la detección selectiva de La,Ce e Y.

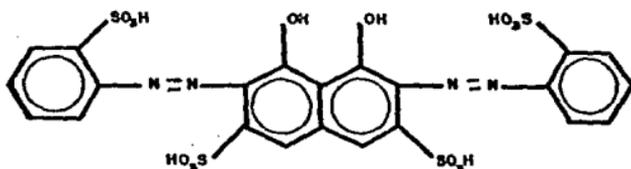


P. A. N.

1-(2-piridilazo)-2-naftol

2.4.7 Características Físicas y Químicas del Sulfonazo III

En el presente trabajo se utilizó el Sulfonazo III(1, 2, 4, 5) para la determinación de Lantano, razón por la que a continuación se citarán brevemente algunos de las características físicas y químicas de este compuesto. El Sulfonazo III es un derivado bisazo del ácido cromotrópico. Su nombre científico es Acido (2,7-bis-(o-sulfofenilazo)-1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico. La estructura del Sulfonazo III es:



Fórmula condensada : $C_{22}H_{16}N_4O_{14}S_4$

Masa Molar : 688.628 g/mol

Propiedades:

Cristales o polvo muy fino color verde oscuro, muy soluble en agua y en alcoholes miscibles en agua e insoluble en solventes orgánicos no polares. El Sulfonazo III es muy estable a temperatura ambiente, lo mismo sus soluciones acuosas sufren una descomposición menor 1 % en siete días.

El Sulfonezo III puro descompone a 222°C (5). Es susceptible a descomponerse en presencia de Sn(II).

El Sulfonezo III es un ácido poliprótico y se encuentran reportadas, según Budesinsky 8 constantes de disociación (2):

$\text{pK}_1 = -2.1$, $\text{pK}_2 = 0.3$, $\text{pK}_3 = 0.9$, $\text{pK}_4 = 1.9$, $\text{pK}_5 = 2.3$, $\text{pK}_6 = 2.9$, $\text{pK}_7 = 11.7$ y $\text{pK}_8 = 14.5$.

FUNDAMENTO TEORICO

3. FUNDAMENTO TEORICO.

3.1 Propiedades generales de los disolventes .

La utilización de disolventes variados, ofrece numerosas posibilidades, puesto que las propiedades químicas pueden verse modificadas al cambiar de disolvente. Cuando se pasa de un disolvente a otro, no solamente pueden cambiar las constantes de los equilibrios ácido base, óxido-reducción complejación, solubilidad sino que también pueden dejar de existir en el nuevo disolvente las especies químicas que existían en el primero; en su lugar pueden aparecer otras especies: nuevos grados de oxidación, ácidos, bases o complejos diferentes. Esto ofrece nuevas posibilidades considerables.

El número de disolventes puros utilizados es ya grande, si se consideran los cuerpos que son líquidos a la temperatura ordinaria; pero, se puede operar a temperaturas elevadas, como en el caso de las sales fundidas; o, más bajas; por ejemplo, amoníaco líquido.

Además, se puede multiplicar hasta el infinito el número de disolventes utilizando mezclas, haciendo así variar en forma continua sus propiedades, razón por la cual se tiene un sinnúmero de nuevas posibilidades.

Es posible elaborar para cada disolvente una química y una electroquímica o veces tan importantes como las que se refieren al disolvente agua, el más estudiado hasta el momento.

A la vista de esta infinidad de posibilidades, no es práctico describir el comportamiento de una especie química en cada uno de los

disolventes, por lo que, lo más adecuado es, a partir de las propiedades de dicha especie en agua, predecir, al menos cualitativamente, su comportamiento en otro disolvente.

Para fines prácticos, se consideran dos clases de disolventes:

1. Disolventes Moleculares poco disociados.
2. Disolventes de Estructura Iónica o ionizados.

que se presentan junto con sus propiedades a continuación:

1. DISOLVENTES MOLECULARES POCO DISOCIADOS. cuya constante de autoprotólisis tiene un valor muy pequeño. Entre éstos tenemos los siguientes tipos:

a) **Disolventes Moleculares Disociantes** : Aquellos que tienen un valor elevado de constante dieléctrica (superior a 40), y que por tanto provocan la disociación de los pares iónicos.

b) **Disolventes Moleculares No Disociantes** : Si tienen una constante dieléctrica pequeña (menor a 20) los cuales son poco disociantes o no provocan dicho fenómeno en un par iónico.

2. DISOLVENTES DE ESTRUCTURA IONICA O IONIZADOS : presentan una constante de autoprotólisis elevada, por lo que tienen fuertes efectos disociantes sobre un par iónico.

Aquí el interés está orientado a los disolventes moleculares disociantes, como es el caso de etanol y el agua.

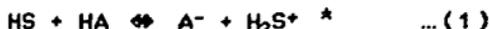
3.1.1 Disolventes Moleculares disociantes.

A) Propiedades ácido base de los disolventes.

Los disolventes moleculares disociantes son capaces, por su elevada constante dieléctrica ϵ , de romper los enlaces iónicos prácticamente de una forma total. Ejemplos de éste tipo de solventes son: metanol, agua, etanol, ácido sulfúrico, amoníaco líquido, etc.

Entre estos disolventes existen aquellos que pueden tener un comportamiento tanto ácido como básico; a dichos solventes los conocemos como anfipróticos. De manera general, para un disolvente anfiprótico, podemos considerar ambas propiedades como sigue (26):

a) Propiedades Básicas : un solvente HS, que interacciona con un soluto ácido HA:



con

$$K_{\text{H}_2\text{S}^+} = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_2\text{S}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

b) Propiedades Ácidas : el mismo disolvente HS, que en este caso interacciona con una base B:



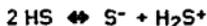
con

$$K_{S^-} = \frac{a_{S^-} \cdot a_{HB^+}}{a_B}$$

* Esta notación es la más simple dada la naturaleza del protón solvatado en el disolvente en cuestión.

En general, se considera que la actividad del disolvente es prácticamente nula en soluciones diluidas.

Al igual que en el caso del agua, existe un equilibrio de autoprotólisis del disolvente HS:



cuyo producto iónico es:

$$K_{\text{HS}} = a_{\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}^+}$$

y por tanto:

$$K_{\text{HS}} = K_{\text{S}^-} \cdot K_{\text{H}_2\text{S}^+}$$

en este tipo de solventes, cuando se considera la interacción de un ácido HA, con este tipo de disolventes, su protón será fijado por HS, dando lugar a la partícula solvatada H_2S^+ que es, por lo tanto, el ácido más fuerte susceptible de existir en dicho solvente.

Asimismo, al considerar una base B disuelta en HS, ésta será capaz de fijar el protón del solvente dando lugar a la especie HB^+ y a la base más fuerte en dicho medio que es S^- .

B) Concepto de a_{H^+} en medios no acuosos.

Considerando que todo ácido es una especie química capaz de perder un protón (H^+) y una base toda especie capaz de captarlo, según la Teoría de Brønsted, podemos expresar el siguiente equilibrio (26):

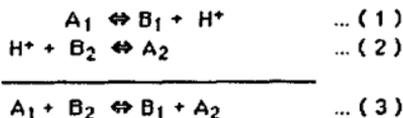


donde A_1 y B_1 constituyen el par ácido base y H^+ la partícula intercambiada.

Al anterior equilibrio le corresponde la siguiente constante:

$$K^i_1 = \frac{a_{B_1} a_{H^+}}{a_{A_1}}$$

K^i_1 expresa la constante de disociación intrínseca del ácido, cuyo valor no depende del disolvente; sin embargo, el esquema anterior es hipotético, porque en la práctica el protón libre no existe, en consecuencia, la disociación indicada sólo puede existir como tal, a menos que H^+ sea captado por la base B_2 de otro par ácido-base, según los siguientes equilibrios:



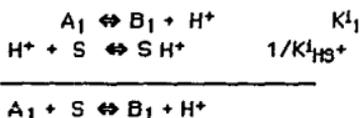
el grado de desplazamiento a la derecha de ésta reacción, aumentará a medida que A_1 sea un donador fuerte y B_2 un receptor fuerte; si combinamos las constantes intrínsecas de los equilibrios 1 y 2 obtenemos:

$$K^1_1 = \frac{a_{B1} a_{H^+}}{a_{A1}}$$

$$K^1_2 = \frac{a_{B2} a_{H^+}}{a_{A2}}$$

$$K = \frac{a_{B1} a_{A2}}{a_{A1} a_{B2}} = \frac{K^1_1}{K^1_2}$$

Ahora bien, si B_2 es un disolvente S con características básicas (es decir se trata de un disolvente protófilico), el equilibrio (3) se transforma de la siguiente manera:



entonces la constante K^1_2 es ahora $K^1_{HS^+}$ a una $a_{B1}=1$:

$$K^1_{HS^+} = \frac{|H^+|}{|SH^+|} = \frac{a_{H^+}}{a_{SH^+}}$$

donde $a_S = 1$ en soluciones diluidas. De lo anterior, generalizando para cualquier disolvente obtenemos a la constante relativa:

$$K_{HS^+} = \frac{K^1_1}{K^1_{SH^+}} = \frac{a_{A1} a_{SH^+}}{a_{HA}}$$

relacionando las constantes intrínseca y relativa, se tiene que:

$$\frac{K^1_1}{K^1_{HS^+}} = \frac{|H^+|}{|SH^+|} = \frac{a_H}{a_{SH^+}}$$

de donde:

$$a_{H^+} = K_{HS^+} \cdot |SH^+| = K_{HS^+} a_{SH^+}$$

y para un solvente no acuoso queda definido que:

$$pH^* = -\log (a_{H^+}).$$

3.2 pH en Solventes No Acuosos y Mezcla Agua-Solventes Miscibles.

3.2.1 . pH en soluciones acuosas.

En una nomenclatura rigurosa, se distingue pH de $p a_H$. El primer valor corresponde a una lectura tomada del pH-metro, denominada $pH_{operacional}$; la segunda es el logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno (27) :

$$p a_H = - \log (m_H \gamma_H) \dots (1)$$

donde :

m_H = molalidad de los iones hidrógeno

γ_H = coeficiente molal de actividad de los iones hidrógeno.

A 25 °C la diferencia entre molalidad y molaridad es prácticamente nula. El coeficiente de actividad está formulado de tal manera que se toma un valor unitario para solutos en dilución infinita, de tal modo que se cumple que $\gamma_H \rightarrow 1$ como $m_H \rightarrow 0$, de esta manera puede calcularse a partir de una concentración conocida de iones hidrógeno y el coeficiente de actividad del ion hidrógeno.

En soluciones diluidas, el coeficiente de actividad puede ser estimado con la ayuda de la ecuación de Debye - Hückel tal que:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + B \lambda I^{1/2}} \quad \dots (2)$$

donde :

I = fuerza iónica = $1/2 \sum m z^2$

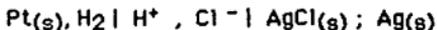
z = carga iónica

λ = parámetro de tamaño del ion en Å.

A = 0.509 y B = 0.329 para solución acuosa a 25°C.

Sin embargo, la estimación de los coeficientes de actividad para el ion hidrógeno es generalmente eludida y el pH es medido de soluciones en las que se desconoce la concentración de iones hidrógeno. Por tanto es impráctico "determinar el pH" por medio de la combinación de la concentración del ion hidrógeno y el coeficiente de actividad.

Para propósitos prácticos, el pH se define y se mide operacionalmente en términos de la fuerza electromotriz (fem) de una celda completa, compuesta de un electrodo de hidrógeno y un electrodo de referencia. Para estas mediciones se utilizan, casi invariablemente celdas con electrodo de hidrógeno y plata - cloruro de plata:



Cuando las lecturas de potencial E_e (potencial de la solución estándar de pH), y E_d (potencial de la solución desconocida) se obtienen

de un mismo par de electrodos sumergidos en un sistema amortiguador estándar de pH_e y una solución de pH desconocido pH_d , la relación entre pH_d y las cantidades conocidas es:

$$pH_d = pH_e + \frac{E_d - E_e}{2.3 RT / F} \quad \dots (3)$$

donde $2.3 RT / F$ es el factor 0.05916 a $25^\circ C$ cuando la fuerza electromotriz (fem) se encuentre en volts. La ecuación 3 representa la definición operacional del pH.

Los valores de pH_e son asignadas a los buffers estándares en base a las medidas de fem en celdas sin transferencia (sin unión líquida entre soluciones distintas)

Las semirreacciones envueltas son :



y la fem de la celda está dada por:

$$E = E^\circ_{AgCl} + 0.05916 p a_H + 0.05916 \log m_{Cl} - 0.05916 \log \gamma_{Cl} \quad (4)$$

Resolviendo para $p a_H$ se tiene que:

$$p a_H = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log \gamma_{Cl} \quad \dots (5)$$

Los pasos envueltos en la determinación de valores numéricos de $p\alpha_H$ - por el procedimiento del N.B.S. (National Bureau of Standards de los Estados Unidos de Norteamérica) -, son los siguientes: (27)

1. Los valores de $p(\alpha_{HYCl}) = [(E - E^\circ) 0.05916 + \log m_{Cl}]$ se obtienen a concentraciones muy bajas de cloruros

2. Los valores de $p(\alpha_{HYCl})^\circ$ se obtienen para cada buffer por extrapolación de las cantidades $p(\alpha_{HYCl})$ a $m_{Cl} = 0$.

$$3. p\alpha_H = p(\alpha_{HYCl})^\circ + \log \gamma^\circ_{Cl} .$$

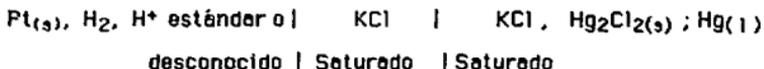
4. El coeficiente de actividad para el ion cloruro es calculado por la convención Bates - Guggenheim en la forma:

$$\log \gamma^\circ_{Cl} = \frac{-A I^{1/2}}{1 + 1.5 I^{1/2}}$$

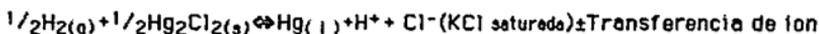
5. El último paso identifica simplemente al pH_0 convencional, evaluado con el procedimiento anterior con el $p\alpha_H$. (27)

Bates, hace un cuidadoso hincapié en que las escalas de pH definidas por esta escala no son termodinámicas, pero son convencionales. Sin embargo, él añade que cuando un valor convencional de $p\alpha_H$ se obtiene de la manera anterior, y es insertado en ecuaciones que envuelven α_H , éstos pueden proveer datos de equilibrio que son consistentes con los alcanzados por métodos termodinámicos más rigurosos. La incertidumbre de los valores de pH estimados es de alrededor de ± 0.005 unidades a $25^\circ C$. (27)

La celda hidrógeno-plata-cloruro de plata es utilizada para el trabajo básico como el establecimiento de escalas de pH, determinación de las constantes de ionización, pero no es muy conveniente para determinaciones comunes, puesto que requiere de la saturación con gas de hidrógeno, (con la cual no todas las soluciones son compatibles), la presencia de concentraciones conocidas del ion cloruro, el cálculo de coeficientes de actividad, etc. , por lo que para fines más prácticos, los valores de pH se miden en celdas fem con transferencia (con unión líquida). Se puede representar una celda común de pH, compuesta de un par de electrodos hidrógeno - calomel, por el siguiente diagrama, recordando que el electrodo de hidrógeno gaseoso aquí es usualmente simbólico, puesto que, en la práctica es casi siempre reemplazado por un electrodo de vidrio, el cual funciona como si éste fuera un electrodo de hidrógeno gaseoso:



La reacción global para la celda anterior puede ser escrita como:



y la correspondiente ecuación de Nernst es:

$$E = E^\circ + 0.05916 \text{p}a_{\text{H}^+} - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^-} + E_j \quad \dots (6)$$

Definiendo $E^{\circ} = E^{\circ} - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}}$, ésto es, reuniendo dentro de E° aquellos terminos, los cuales, se espera que sean constantes para un par de electrodos dado, se puede resolver para $p a_H$:

$$p a_H = \frac{E - (E^{\circ} + E_j)}{0.05916} \quad \dots (7)$$

donde E_j es el potencial de unión líquida originado en la unión entre el puente salino de KCl y la solución de pH que quiere ser determinado. La indicación "ref." adjunto a la actividad de iones cloruro, hace hincapié en el hecho de que el cloruro se encuentra en el electrodo de referencia y no en el compartimiento de pH.

A partir de la ecuación 7 se puede derivar una definición operacional de pH (Ecuación 3), como sigue:

1) La cantidad $(E^{\circ} + E_j)$ puede ser evaluada, vía la ecuación 7 a partir de la medida de fem, E, para un buffer estandar de pH conocido, el cual se asume igual a $p a_H$. La anterior operación, es, en efecto realizada al medir con un pH-metro el valor de un buffer estándar.

2) Si asumimos que, para un par de electrodos dado la cantidad $(E^{\circ} + E_j)$ permanece constante cuando un estándar es reemplazado por una solución desconocida, la definición de pH de la ecuación 3 puede ser obtenida.

La mayor suposición que debe ser hecha cuando se emplea la definición operacional de pH, es que el potencial de unión líquida entre el puente salino y la solución pH, es la misma para el estándar y para la solución desconocida, es decir, $E_{j(e)} = E_{j(d)}$ así que los E_j 's se cancelan entre la estandarización y el paso de prueba. Si ellos no se cancelan (y,

estrictamente hablando, nunca lo hacen, a menos que la solución estándar y la desconocida sean exactamente iguales), entonces el error en pH introducido por la diferencia en los potenciales unión líquida, está dada por:

$$p_{a_H} - pH = \frac{E_j(e) - E_j(d)}{0.05916} = \frac{\Delta E_j}{0.05916} \quad \dots(8)$$

Cabe destacar que, los valores de pH_e obtenidos de celdas sin potencial de unión líquida, contienen errores en E_j no compensatorios.

El valor residual (no cancelado) del potencial de unión líquida dado en la parte derecha de la ecuación 8, es el motivo por el que las lecturas del pH-metro obtenidas operacionalmente " mienten " en la misma escala de pH como en los valores de los amortiguadores estándares, sólo en un rango limitado de pH operacional de aproximadamente 2 a 12 en solución acuosa. El error E_j , es la razón por la que, para una exactitud en las medidas de pH, la composición de la solución desconocida debe ser lo más parecida posible al estándar. Las medidas de pH se desviarán apreciablemente de la escala de pH estándar, cuando la composición de la solución desconocida se encuentre marcada por una alta concentración de soluto en la solución, una elevada acidez o basicidad, la presencia de coloides, suspensiones; y, por la presencia de solventes no acuosos.

3.2.2. pH en soluciones no acuosas.

Los parámetros en la ley de Nernst a partir de los cuales se deriva p_{a_H} (Ecuación 4), pueden cambiar con la composición del

disolvente. El coeficiente de actividad cambia, puesto que la constante dieléctrica del disolvente, altera las constantes A y B de la ecuación de Debye - Hückel (Ecuación 2). Sin embargo, en soluciones diluidas, ésto puede ser un mínimo factor.

Experimentalmente, se sabe también que E° cambia con el disolvente, de hecho, por ejemplo E° para el electrodo plata - cloruro de plata, el cual es 0.2234 V a 25° en agua, asume el valor de 0.1906 en 50%(P_o) de metanol mezclado con agua y cambia hasta - 0.0101 V en metanol anhidro.

Una vez que se consideren estos cambios, se puede escribir la misma expresión formal para p_{a_H} en soluciones no acuosas, como se hizo para soluciones acuosas, excepto que se designará para soluciones no acuosas $p_{a_H}^*$ con asterisco y los potenciales y coeficientes de actividad, con una "s" en el lado inferior izquierdo del símbolo:

$$p_{a_H}^* = \frac{E - sE^\circ}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log s\gamma_{Cl} \quad \dots (9)$$

donde $a_H^* = m_{H^+}\gamma_H$

Los nuevos coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en soluciones muy diluidas como en el caso del disolvente acuoso. De la misma manera, se puede asignar valores de $p_{H_2}^*$ a soluciones amortiguadoras estándar en cualquier disolvente anfiprótico y de este modo, establecer una escala de pH^* en cualquier disolvente, modelada después de la escala en agua. Es posible asimismo, medir operacionalmente pH_2^* en casi cualquier disolvente.

Este procedimiento de definir y medir valores de pH conduce a tantas escalas independientes de pH, como solventes existen. Las escalas son independientes a causa de que los coeficientes de actividad de los iones en ellos están referidos a dilución infinita en un disolvente dado. La única manera de hacer que todas las escalas de pH tengan un denominador común, es estimar en dichos medios, el coeficiente de actividad de los iones hidrógeno γ_{H} , en los solventes para los que la correlación de la escala de pH's sea deseable. Si se define que:

$$p a_{\text{H}}^* = p a_{\text{H}} - \log_m \gamma_{\text{H}} \quad \dots (10)$$

de tal modo que los valores del $\log_m \gamma_{\text{H}}$ sean conocidos para un medio dado, los valores numéricos en ese medio pueden ser expresados en una escala de $p a_{\text{H}}$.

Una manera de hacer esta correlación entre escalas, es utilizar el valor acuoso del E° del electrodo plata-cloruro de plata cuando se interpreta la medida de potencial de una celda hidrógeno- plata - cloruro de plata en un medio no acuoso. De este modo, la ecuación 9 asume la forma:

$$p a_{\text{H}} = \frac{E - \text{H}_2\text{O}E^\circ}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}} + \log_s \gamma_{\text{Cl}} + \log_m \gamma_{\text{Cl}} \quad \dots (11)$$

En la expresión anterior, el $p a_{\text{H}}$ se refiere al estado estándar acuoso, esto es, todos los coeficientes de actividad se vuelven unitarios en dilución infinita en agua. Ello es consecuencia del uso de los potenciales estándares acuosos $\text{H}_2\text{O}E^\circ$ en la ecuación 10. Como las soluciones son infinitamente

diluidas en el medio no acuoso, γ_{Cl} se aproxima a la unidad, pero el efecto del medio $m\gamma_{Cl}$ persiste. Es decir que si se conoce el valor del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad), para el ion cloruro, es posible expresar la medida de $p a_H$ en un disolvente no acuoso en la escala acuosa. No obstante, una cierta cantidad de datos de pH no acuoso pueden ser interpretados sin el conocimiento de los efectos del medio. Lo cual fué demostrado para mezclas metanol - agua y etanol - agua. En dicho estudio ciertas relaciones entre pH y $p a_H$ fueron derivadas y sus aplicaciones prácticas fueron demostradas en soluciones buffer en el medio alcohol - agua. Las medidas de pH (lecturas del pH - metro o $pH_{operacional}$), fueron hechas con electrodos de vidrio y calomel, previamente estandarizados con soluciones amortiguadores acuosos y la fem de una celda hidrógeno (gas) - plata - cloruro de plata fué medido en las mismas soluciones. A partir de la última, se obtiene los valores de $p(a_{HCl})$ ya que ellos son iguales a la suma de los dos términos de la parte derecha de la ecuación 10. La diferencia entre las dos cantidades medidas produce:

$$pH - p(a_{HCl}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log m\gamma_{Cl} + \log \gamma_{Cl} \quad \dots (12)$$

Después de estimar el efecto salino del coeficiente de actividad para el ion cloruro, γ_{Cl} , a partir de la ecuación de Debye - Hückel, se aislaron los términos desconocidos $[(\Delta E_j / 0.05916) + \log m\gamma_{Cl}]$ a partir de los cuales se calcularon las cantidades relacionadas

$$[(\Delta E_j / 0.05916) - \log m\gamma_H] = \delta \quad \dots (13)$$

Retomando la ecuación 10 y combinándola con la ecuación 8, se tiene que:

$$p a_{H^+} = p H_{operacional} - \delta \quad \dots (14)$$

Para cada medio alcohol - agua, se estudiaron los valores de δ , los cuales se volvieron constantes e independientes del pH, así que, la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación 14 es posible. Los valores de δ se encuentra recopilados en la siguiente tabla:

Valores de la constante δ medio etanol - agua a 25°C
 $\delta [(\Delta E) / 0.05916] - \log_m \gamma_H$ (unidades de pH y E)

% (P/P) Etanol	δ	$\log_m \gamma_H$	ΔE	
			pH	mV
0	0.000	0	0	0
20	0.020	0.06	0.08	+ 5
35	0.100	-0.19	-0.09	- 5
50	0.210	-0.62	-0.41	-24
65	0.240	-0.83	-0.59	-35
80	0.110	-0.67	-0.56	-36
90	-0.400	-0.46	-0.86	-51
100	-2.910	+1.68	-1.23	-73

En la tabla anterior, se puede observar que los valores de δ se vuelven más pequeños alrededor de un contenido de etanol del 80%. Aparentemente, el error de unión líquida y el efecto del medio para el protón se cancela en gran parte de dicho intervalo de composición del disolvente. Para

ejemplificar todo lo anterior, supongamos que tenemos un sistema etanol - agua en una proporción 50% (p/p), a la cual se quiere determinar el pH^* etanólico. El primer paso a seguir es realizar una medición del pH (operacional) del sistema por medio de un potenciómetro por ejemplo 4.84; en seguida, el valor obtenido se suma al valor de δ que corresponde a la proporción etanol-agua en el sistema a evaluar $\delta = 0.210$ en la proporción etanol-agua 50% y así obtenemos el valor de $p\alpha_H^*$:

$$p\alpha_H^* = 4.84 + 0.21 = 5.05.$$

3.2.3. Relación de las escalas de pH en mezclas etanol-agua con respecto a la escala de pH en medio acuoso.

Como se mencionó anteriormente, existen tantas escalas independientes de pH como solventes existen, debido a que los coeficientes de actividad de los iones en ellos están referidos a dilución infinita en un disolvente dado, y que la única forma de hacer que todas las escalas de pH tengan un denominador común, es estimar en dichos medios un coeficiente de actividad de los iones hidrógeno $m\gamma_H$ de tal forma que retomando la ecuación 10 se tiene:

$$p\alpha_H = p\alpha_H^* - \log_m \gamma_H$$

y si se define que:

$$\frac{a_H}{\alpha_H^*} = m\gamma_H$$

donde :

a_H = actividad de los H^+ en medio acuoso

a_H^* = actividad de los H^+ en el disolvente S

$m\gamma_H$ = coeficiente de actividad de los iones H^+

si $a_H = 1$

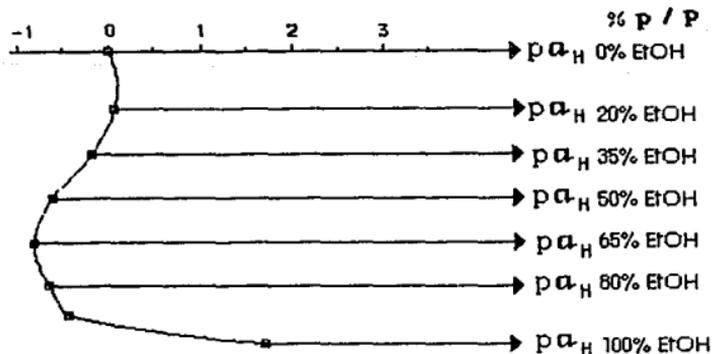
entonces:

$$\frac{m\gamma_H}{a_H} = 1$$

por tanto

$$p a_H^* - \log m\gamma_H$$

y en la tabla presentada en el apartado 3.2.2, se sabe que a cada composición de la mezcla etanol-agua le corresponde un valor de $\log m\gamma_H$. Si se grafican las escalas de $p a_H^*$ en las diferentes mezclas, tomando como referencia a la escala en medio acuoso se obtiene una relación entre escalas; por ejemplo para mezclas Etanol-Agua, la relación de escalas de pH queda:



Relación de Escalas de $p a_H$ en mezclas
Etanol - Agua

3.3 Efecto de los disolventes en los sistemas espectrofotométricos .

Las propiedades y datos termodinámicos, -así como las medidas de las propiedades coligativas-, generalmente, proveen de información de las características esenciales de las soluciones; a partir de las cuales, la naturaleza de las interacciones fisicoquímicas a nivel molecular pueden ser tan solo inferidas; lo que se debe principalmente a que tales datos son obtenidos de cantidades macroscópicas las cuales no son características de las moléculas individuales o iones, y sus interacciones. Por otro lado, las mediciones espectroscópicas pueden, en un momento dado, reflejar más directamente las energías y la estructura de las moléculas y iones, sus agregados y esferas de solvatación y de esta manera, complementar con los datos del mundo macroscópico, la elucidación de las interacciones soluto-solvente y solvente-solvente.

3.3.1 Efectos fisicoquímicos .

Cuando se disuelve una sustancia en un disolvente, éste actúa de dos formas:

a) Por sus propiedades químicas (Propiedades ionizantes) : Si el solvente es polar, y según su estructura, actúa como receptor y como donador, transformando así en mayor o menor grado los enlaces entre los átomos de los cuerpos disueltos de covalentes en iónicos (disolvente "activo"). Este fenómeno es la ionización del compuesto por acción del disolvente, y se denomine solvólisis.

b) Por su constante dieléctrica (Propiedades disociantes) La atracción entre dos iones depende de la constante dieléctrica del medio.

Así, en un enlace puramente iónico A^+B^- (par iónico), se tiene:



$$K_C = \frac{|A^+| |B^-|}{|A^+B^-|}$$

donde A^+ y B^- representan a las especies solvatadas. Este es el equilibrio de disociación iónica y su correspondiente constante de disociación.

La disociación es tanto más grande cuanto más grande es la constante dieléctrica en el caso de los solutos iónicos. Esto queda de manera simple postulado en la siguiente ecuación:

$$pK_C = pK_0 + k \frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{\epsilon}$$

donde $pK_C = -\log K_C$, $pK_0 = -\log K_0$ (siendo K_0 la constante intrínseca de disociación del soluto), k es la constante de proporcionalidad, Z_1 Z_2 son las cargas de los iones, r_1 y r_2 la distancia mínima de los dos iones solvatados y ϵ la constante dieléctrica del medio.

En los disolventes de elevada constante dieléctrica, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos se encuentran totalmente disociados. Esto es lo que sucede con el agua y, de manera general, con los disolventes de constante dieléctrica superior a 40. En los disolventes de constante dieléctrica inferior a 15, los iones quedan asociados en su mayor

parte . La concentración de los iones se hace despreciable con respecto a la de las moléculas.

Cabe aclarar que los razonamientos anteriormente expuestos, se aplican única y exclusivamente a sustancias en disolución diluida y se consideran equivalentes tanto a las actividades como a las concentraciones (25) .

3.3.2 Efecto de los disolventes no acuosos en un sistema de determinación .

Los disolventes orgánicos pueden tener varios efectos conocidos en las reacciones de complejación de iones metálicos con ligandos orgánicos (33):

a) Solvatación : incremento o decremento en la solvatación del ion metálico.

b) Complejación : el disolvente orgánico también puede formar complejos con el ion metálico o complejos mixtos Metal - Disolvente - Ligando. En el primer caso, se produce usualmente un efecto interferente con la formación del complejo metal - ligando; en tanto que en el segundo caso está normalmente asociado con un incremento de la estabilidad del complejo formado.

c) Efecto sobre el ligando : La naturaleza del solvente aumenta o disminuye la formación de una partícula apropiada del ligando necesaria para la formación del complejo con el metal por su carácter protogénico, protofílico, aprótico o anfiprótico.

Se ha reportado que frecuentemente estos cambios son dependientes del índice de refracción η del medio y de su constante dieléctrica ϵ . En general el valor de la constante dieléctrica ϵ , tiene una acción determinante en relación a los efectos ya mencionados. Si consideramos un complejo M - L formado a partir de partículas aniónicas y catiónicas en solución, (donde, el enlace de las mismas es por fuerzas predominantemente electrostáticas), y el cual se encuentra disuelto en un cierto medio, a medida que el valor ϵ de disminuye, se produce un descenso en la polaridad del mismo, con el consecuente decremento en la constante de disociación K_c de dicho complejo. Por lo tanto, la estabilidad del complejo aumenta, ya sea por la formación de la partícula apropiada del ligando, por el decremento de la solvatación del ion por el disolvente, por la disminución de la polaridad del disolvente o por la formación de un complejo mixto Metal - Solvente - Ligando.

3.3.3 Efectos sobre las propiedades espectrales de los sistemas

Las interacciones solvente - soluto pueden ser debidas esencialmente a la formación de complejos de coordinación, puentes de hidrógeno o a una asociación iónica. Estos efectos pueden tener una repercusión directa en la forma del espectro de absorción, en su intensidad y en la posición de las bandas de absorción. Y tales cambios podrán atribuirse a los fenómenos ya mencionados de interacción, siempre y cuando la especie absorbente, en un disolvente y otros, siga siendo la misma (27).

La naturaleza del disolvente generalmente afecta la posición, intensidad y forma del espectro de absorción de una sustancia a causa de las interacciones soluto - disolvente, con ello es posible observar cambios espectrales debidos a la aparición de nuevas especies absorbentes de un disolvente con respecto a otro. Sin embargo, los efectos debidos únicamente al solvente, sólo pueden ser puestos en evidencia siempre y cuando, nuevas especies no sean formadas .

Es posible encontrar ciertos efectos no específicos de los solventes en los sistemas de absorción. En medios polares, hay fuertes interacciones soluto - disolvente que pueden alterar la cuantización en los niveles de energía vibracional de un sistema. Dichas interacciones, resultan en la posible formación de varias especies absorbentes nuevas lo cual, puede producir una alteración en el aspecto general de las bandas de absorción. Sin embargo, también existe un efecto de los solventes en la posición de las bandas de absorción (27).

Existen varios lineamientos para predecir los efectos del disolvente en la posición del máximo de absorción espectral. Los parámetros espectrales determinantes son: una momentánea transición dipolo (desarrollado en el proceso de absorción), y una diferencia entre el momento dipolo permanente del soluto en los estados basal y excitado. En todos los solventes existe una contribución a un pequeño cambio de longitudes de onda mayores respecto a las encontradas en solución acuosa, a la que se denomina polarización roja o efecto batocrómico, la cual, para un disolvente dado, es función del índice de refracción n del sistema.

Cuando el soluto es no polar, este corrimiento batocrómico es el único efecto en la longitud de onda de un máximo de absorción, el cual,

generalmente varía de manera lineal. Cuando el soluto es polar, un mismo comportamiento lineal puede ser obedecido en solventes no polares.

En general, la totalidad de los cambios para solutos polares, están sujetos a una contribución adicional, que es la dirección de la que depende el incremento o decremento del momento dipolo durante la transición. Si el momento dipolo del soluto aumenta en la transición, el estado excitado es estabilizado por la solvatación relativa al estado basal y un corrimiento batocrómico se presenta. En cambio si el dipolo del soluto es menor en el estado excitado que en el basal, la estabilización de éste último contribuirá a un corrimiento hacia longitudes de onda menores lo que se conoce como polarización azul o corrimiento hipsocrómico (27).

PARTE EXPERIMENTAL

1900-1901

1902-1903

1904-1905

1906-1907

1908-1909

1910-1911

1912-1913

1914-1915

1916-1917

1918-1919

1920-1921

1922-1923

1924-1925

1926-1927

1928-1929

1930-1931

1932-1933

1934-1935

4. Parte Experimental.

La familia de los bisezo derivados del ácido cromotrópico, es conocida por pertenecer al grupo de los agentes cromogénicos más sensibles para la determinación del Ti^{4+} , Zr^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} y los cationes trivalentes de las tierras raras (31). En la revisión bibliográfica hecha en el presente trabajo, nos hemos encontrado infinidad de artículos relacionados al respecto, los cuales hablan de varios agentes cromogénicos correspondientes a esta familia como son el Arsenazo I, monoarsenazo III, Dimetilsulfonazo, Clorofosfonazo, etc.; pero, sólo se cuenta con dos referencias acerca del Sulfonazo III y tierras raras, en donde como elemento representativo se menciona el Lantano. En la primera referencia, Kharzoeva(8) trata acerca de la determinación de Lantano y los elementos del subgrupo del Cerio con Sulfonazo III y Antipirina, en el que se trabaja con complejos multiligandos. En la segunda referencia, Zenki(1) estudia las reacciones coloridas de Sulfonazo III y sus isómeros con Lantano y metales alcalinos, y propone condiciones muy generales de experimentación sin concluir, en específico, acerca de las condiciones óptimas para la determinación de Lantano con Sulfonazo III. Asimismo, se refiere al empleo de solventes no acuosos miscibles con agua como una, alternativa viable para aumentar de manera significativa la sensibilidad del método. El uso de estos medios, había sido propuesto anteriormente por otros autores como Slóvek(7), y el mismo Budesinsky(33, 34). A partir de esta información, nos propusimos realizar un estudio comparativo del sistema Lantano - Sulfonazo III tanto en medio acuoso como en medio mixto etanol - agua. Por tanto, de acuerdo a los objetivos planteados y a la

información obtenida de la revisión bibliográfica, se siguió la siguiente metodología experimental:

A) Medio acuoso.

- 1) Determinación de las características espectrales del Sulfonazo III y del complejo La-Sulfonazo III en medio acuoso (λ máx).
- 2) Determinación del pH óptimo.
- 3) Efecto de la naturaleza del sistema amortiguador
- 4) Concentración óptima del agente cromogénico Sulfonazo III (relación metal ligando óptima) en el sistema de determinación.
- 5) Curva de calibración

B) Medio Etanol-Agua

- 1) Determinación de las características espectrales del Sulfonazo III y del complejo Lantano-Sulfonazo III en este medio
- 2) Efecto de la proporción etanol-agua.
- 3) Efecto del pH* (etanólico).
- 4) Efecto de la naturaleza del sistema amortiguador.
- 5) Concentración óptima del agente cromogénico Sulfonazo III.
- 6) Obtención de la curva de calibración en el medio etanol-agua.
- 7) Efecto de iones interferentes en el sistema de determinación, en las condiciones óptimas de la curva de calibración.

4.1 Equipo y Materiales.

Las lecturas de absorbancia de los sistemas en estudio se realizaron en un espectrofotómetro BECKMAN DU-65, utilizando celdas de cuarzo de 1cm de longitud de paso óptico.

El ajuste de pH se llevó a cabo en un pH-metro CORNING Mod. 12 de escala expandida y electrodos de vidrio y calomel saturado.

Todos los reactivos fueron pesados en balanza analítica METTLER. Mod. H - 72.

Las soluciones fueron preparadas en matraces aforados de 10, 25, 100, 250 y 500 ml. Así, también se utilizaron pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 ml y micropipetas de 50, 100, 250 y 500 μ l.

4.2 Reactivos.

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico.(Sulfonazo III y LaCl_3 marca Aldrich).Se trazó el espectro de absorción del Sulfonazo III en agua, para verificar su pureza, a pH = 5.0 mostrando un máximo en 571 nm el cual concuerda con lo reportado en la literatura (1).

4.3 Preparación de soluciones.

Las soluciones fueron preparadas pesando en balanza analítica la cantidad necesaria del reactivo, (previo secado en caso de ser necesario), y disueltas en agua destilada, llevando al volumen deseado.

Para preparar la solución estándar de LaCl_3 de concentración $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, se pesaron 0.1533 g y se aforaron a un volumen de 250 ml; ésta fué valorada con una solución de EDTA, a $\text{pH} = 5.5$ impuesto con amortiguador de acetatos utilizando como indicador Naranja de Xilenol.

Se prepararon dos soluciones estándar de Sulfonazo III tanto para medio acuoso como para medio etanólico. La solución utilizada en medio acuoso se preparó de la siguiente manera: se pesaron 0.1722 g del reactivo, se disolvieron en agua destilada y se llevaron a un volumen final de 100ml lo que resultó en una concentración de $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. El procedimiento para medio etanólico es pesar 0.086 g, disolver y llevar a un volumen de aforo de 100 ml, para llegar en una concentración de $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Como sistema amortiguador se utilizó la Urotropina, (también conocida con los nombres de hexamina, hexametiléntetraamina), que se utiliza comunmente como sistema amortiguador según se pudo observar en diversas referencias (2, 6, 30, 31, 35) cuyo pK_a es 5.13 (24, 25). Para su preparación se pesan 8.7619 g, los cuales se disuelven en aproximadamente 100 ml de agua destilada, dejándose reposar por lo menos 3 días al final de los cuales se filtra la solución con papel de poro fino (Whatman 40 o equivalente). A la solución resultante se le ajusta el pH con soluciones concentradas Acido Clorhídrico e Hidróxido de Sodio

hasta $\text{pH} = 4.4$ y se lleva a un aforo de 250 ml, dando una concentración de 0.25 M.

Cabe agregar, que es de suma importancia, mantener un cuidadoso control del pH de la solución cada vez que se utilice el sistema amortiguador; se toma el volumen que se requiera de esta solución y se ajusta el pH del mismo modo que la solución original.

También se ensayó el efecto de otros sistemas amortiguadores que fueron: acetatos, citratos y oxalatos ($\text{pH} = 4.4$).

Además, fueron preparadas soluciones de las siguientes sustancias: Ácido Clorhídrico, Hidróxido de Sodio; Cloruros de Al (III), Cr (III), Fe (III), Mg (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II) (valorados con solución estándar de EDTA); NH_4VO_2 , citrato de sodio, NaCN, NaCl, NaF, NaNO_3 , NaC_2O_4 y Na_2SO_4 .

4.4 Procedimiento Analítico.

El procedimiento analítico para la obtención de las curvas de calibración se divide en medio acuoso y medio etanol-agua.

4.4.1 Obtención de la curva de calibración en Medio Acuoso.

En matraces volumétricos de 25 ml. usados como estándares de Lantano, se agregaron los volúmenes apropiados de solución estándar de LaCl_3 , 2.5×10^{-3} M en un intervalo final de concentraciones de 1.0×10^{-5} M hasta 3.0×10^{-5} M. También fueron agregados 5 ml de solución estándar de

Sulfonazo III, 2.5×10^{-4} M, después de lo cual se ajustó el pH a 4.5 por medio de la adición de soluciones diluidas de ácido clorhídrico y/o NaOH. El pH se ajusta antes de aforar a 25 ml. El blanco utilizado se preparó agregando 0.5 ml. de la solución estándar de Sulfonazo III, 2.5×10^{-3} M, ajustando el pH a 4.5 y aforando al mismo volumen. Las lecturas de absorbancia de cada sistema se hicieron a 650 nm.

4.4.2 Obtención de la curva de calibración en Medio Etanol - Agua.

Las curvas de calibración en este medio fueron obtenidas ajustando el pH mediante la edición de soluciones diluidas de HCl / NaOH y en presencia de urotropina como sistema amortiguador. Todos los sistemas fueron medidos después de 20 minutos de reposo, tomados a partir de la mezcla del agente cromogénico y del metal en cuestión.

En presencia de urotropina el procedimiento seguido fué el siguiente : a matraces volumétricos de 25 ml, se agregan los volúmenes apropiados de solución estándar de LaCl_3 1.0×10^{-4} M en un intervalo final de concentraciones que va desde 2.5×10^{-6} hasta 1.5×10^{-5} M, un volumen constante de 1 ml de solución estándar de Sulfonazo III 1.25×10^{-3} M, 1 ml buffer de urotropina 0.25 M (pH acuoso= 4.4) y 17.5 ml. de Etanol absoluto. llevando a volumen con agua destilada (25 ml). El $\text{pH}_{\text{operacional}}$ fué medido experimentalmente con el pH - metro y los valores fueron corregidos para obtener el pH^* (etanólico), lo cual se explicó detalladamente con anterioridad (Apartado 3.2 pH en solventes no acuosos y mezclas agua-

solventes miscibles). Las lecturas de absorbancia se tomaron a una longitud de onda de 656 - 658 nm.

En ausencia de urotropina se siguió el siguiente procedimiento : se agregaron los volúmenes apropiados de LaCl_3 que iba desde 2.5×10^{-6} a 1.75×10^{-5} M, 1 ml de solución estándar de Sulfonazo III 1.25×10^{-3} M, 17.5 ml. de Etanol absoluto y agua destilada a un volumen alrededor de 24 ml, después de lo cual, se ajustaba el $\text{pH}_{\text{operacional}} = 4.84$ con soluciones diluidas de HCl y /o NaOH. Finalmente, todos los sistemas se llevaron a eforo con agua destilada. Las absorbancias fueron leídas a una longitud de onda de 660 nm después del tiempo de reposo indicado anteriormente.

4.5 Determinación experimental de pH etanólico.

La determinación del pH^* etanólico se realizó basándose en el método de N.B.S. (National Bureau of Standards de los Estados Unidos de Norteamérica) presentado en el apartado 3.2.2 del Fundamento Teórico, El procedimiento experimental en ausencia y presencia de urotropina llevado a cabo en cada caso, fué el que se presenta a continuación :

A) Medio amortiguado con urotropina

- 1) Calibración del pH-metro con amortiguadores acuosos de pH 4.0 y 7.0
- 2) Mezcla de las soluciones Lantano - Sulfonazo III en los volúmenes apropiados de los estándares y de etanol.
- 3) Ajuste de la solución amortiguadora de urotropina al pH de interés

4) Determinación del $pH_{operacional}$ del sistema mezcla.

5) Corrección del $pH_{operacional}$ por medio del factor α para las lecturas obtenidas en cada sistema de determinación y obtención de los valores de pH^* (de acuerdo a la tabla presentada en el apartado 3.2.2).

De esta manera se obtuvo el pH^* óptimo para la determinación de Lantano con Sulfonato III como agente cromogénico.

B) Medio etanólico no amortiguado:

En medio etanólico el pH fué obtenido de la siguiente manera:

1) y 2) iguales a los realizados en el inciso (A).

3) Ajuste del $pH_{operacional}$ correspondiente al valor de pH^* de interés por medio de la edición de soluciones diluidas de HCl y / o $NaOH$.

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

En este capítulo se hace el planteamiento, en primera instancia del análisis espectral de los sistemas involucrados en la fase experimental de esta investigación, así como los diferentes medios y condiciones experimentales. Asimismo, se discuten las condiciones óptimas o las que se llegaron tanto en los resultados obtenidos en medio acuoso como los que resultaron experimentando en medio etanol-agua, tales como pH, naturaleza del sistema amortiguador, etc.

En cuanto a la naturaleza del sistema amortiguador en medio etanólico, se enfatiza acerca del uso de la Urotropina como tal, ya que, este sistema no sólo tiene importancia para controlar el pH, sino que, modifica de tal forma las características espectrales de los sistemas, que provoca un aumento de sensibilidad de un poco más del doble que en ausencia de éste.

Por otra parte, el estudio de concentración óptima del Sulfonazo III en medio acuoso y medio etanol - agua, nos permitió intuir la estequiometría del complejo.

Además, se proponen las curvas de calibración en tres diferentes casos. en medio acuoso, en medio etanólico y en medio etanólico con urotropina. En este punto, se muestran en forma sinóptica las condiciones de trabajo y los parámetros de sensibilidad en cada medio.

Por último, se presentan los resultados de estudio de las interferencias en medio etanólico con respecto al medio acuoso, así como el grado de interferencia obtenido.

5.1 Características espectrales del Sulfonazo III y del complejo Lantano-Sulfonazo III en medio acuoso y etanol - agua.

El color del Sulfonazo III en solución acuosa es rojo-violeta; y en solución etanólica es azul marino. Los espectros de absorción del Sulfonazo III en solución acuosa y etanol - agua se muestran en la Figura 1. Los máximos de absorción en ambos medios son: $\lambda_{H_2O} = 571\text{nm}$ y $\lambda_{EtOH} = 646\text{ nm}$ (Los blancos utilizados fueron agua y etanol-agua 70% v/v respectivamente).

Al adicionar un exceso de Lantano (III) a la solución de Sulfonazo III en medio acuoso, se forma un complejo color azul marino, semejante al color del Sulfonazo III solo en medio etanólico (33). En medio etanólico, el color del complejo es verde agua. Los espectros de absorción del complejo de Lantano en solución acuosa, presentan máximos de absorbancia en 650 nm y en 606 nm, lo que verifica lo reportado en la literatura consultada en solución acuosa. En medio etanol-agua los máximos corresponden a 647 y 598 nm. Los espectros de absorción del complejo en ambas condiciones se muestra en la Figura 2. Los blancos son agua y etanol - agua).

Después de llevar a cabo los barridos espectrales para ambas condiciones, se procedió a realizar un tercer barrido en el que se determinaron las máximas diferencias de absorbancia entre el reactivo cromogénico y el complejo metálico., obteniendo las longitudes de onda en la que dicha diferencia es mayor, lo cual se conoce como *Absorbancia Diferencial* (5). Las longitudes de onda óptimas de trabajo, en las que la

diferencia es más notable son: $\lambda_{H_2O} = 650 \text{ nm}$ y $\lambda_{BOH} = 656-658 \text{ nm}$. Estos valores de λ , por tanto fueron los utilizados para realizar las curvas de calibración. Los espectros de absorción diferenciales del complejo Lantano - Sulfonazo III se presentan en la Figura 3(Blancos: Sulfonazo III en agua y etanol - agua 70%). El ajuste del pH en ambos casos se hizo por la edición de soluciones diluidas de ácido clorhídrico e e hidróxido de sodio.

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

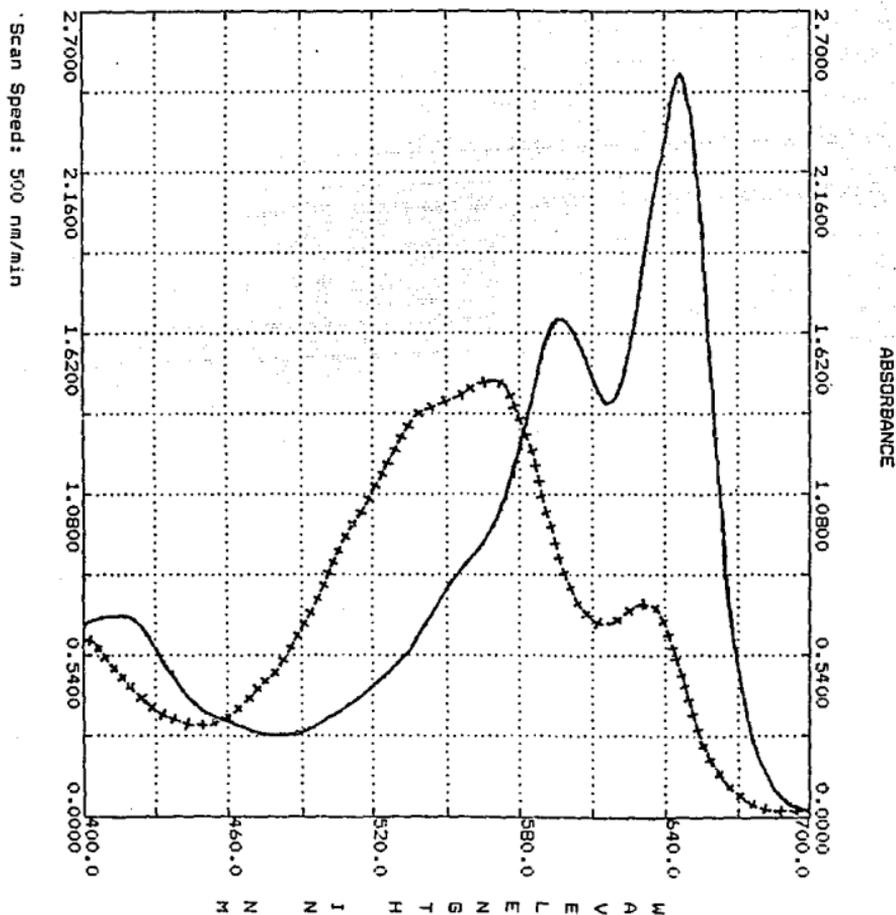


Fig. 1. Espectro de absorción del Sulfonazo III en ambos medios.

(++++ Medio acuoso; — Medio Etanol - Agua)

(Blancos agua y etanol - agua 70%)

pH_{ac} = 4.5 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M)

pH* = 4.4 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M).

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

69

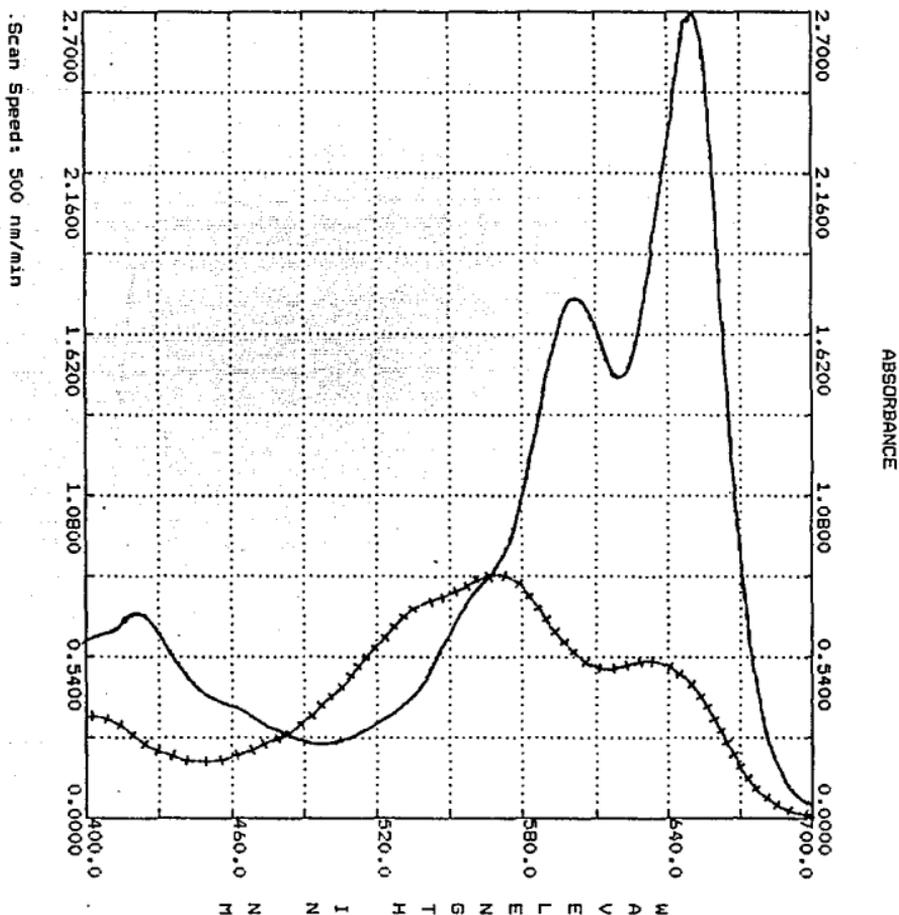


Fig 2 Espectros de absorción del complejo Lantano - Sulfonazo III en ambas condiciones.

(++++ Medio Acuoso ; — Medio Etanol - Agua).

(Blancos agua y etanol - agua 70%).

pHac. = 4.5 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M [La $^{3+}$] = 1×10^{-4} M

pH* = 4.4 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M [La $^{3+}$] = 1×10^{-4} M

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

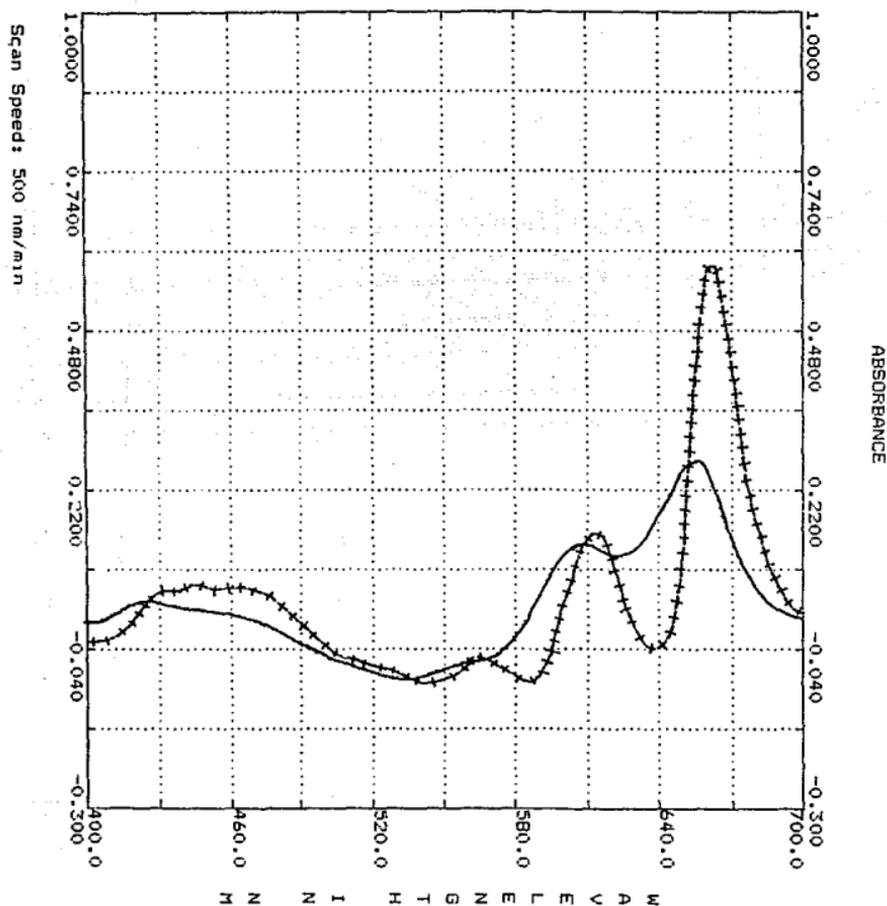


Fig 3 Espectro de absorción diferencial del complejo Lantano - Sulfonazo III en ambos medios.

(— Medio acuoso; ++++++ Medio etanólico 70%)

(Blancos: Sulfonazo III en agua y etanol - agua 70%).

pH ac. = 4.5 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M [La^{3+}] = 1×10^{-4} M

pH* = 4.4 ([Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M [La^{3+}] = 1×10^{-4} M

5.2 Efecto de la Proporción Etanol - Agua en los valores de Absorbancia del complejo Lantano - Sulfonazo III.

Para realizar el estudio de efecto de la proporción Etanol-Agua óptima en los sistemas de determinación se utilizaron soluciones estándar de Sulfonazo III y LaCl_3 a las que se añadieron diferentes volúmenes de Etanol absoluto para cubrir un intervalo de concentraciones que fué del 20% al 80% (v/v). A dichas soluciones se les midió el valor de absorbancia diferencial. El blanco utilizado en cada caso fué solución de Sulfonazo III en las diferentes proporciones etanol - agua. Cabe hacer notar que la variación en la composición etanólica del medio implica, en cada caso, un amortiguamiento en el valor del pH.

El efecto de la concentración etanólica en los valores de absorbancia para el complejo Lantano - Sulfonazo III se muestra en la figura 8. La óptima proporción de etanol - agua encontrada fué 70% = (v/v), que es equivalente a una proporción 65% (P/p).

La figura 4 (siguiente página) muestra los resultados experimentales de dicho efecto, a través de la determinación de la absorbancia del complejo Lantano - Sulfonazo III en función de la concentración etanólica. Como se puede observar, la absorbancia de dicho sistema se ve incrementada drásticamente desde una concentración baja de etanol hasta alcanzar valores de alrededor del 60% (v/v) pasando por un máximo en un valor del 70% (v/v); a valores mayores del 80% (v/v) existe una

formación de precipitado en el sistema de determinación. Cabe hacer notar que en la composición etanol-agua del 70%(V/V), se encuentra un punto de inflexión, -cuyo comportamiento en esta composición-, coincide con la gráfica reportada en el apartado 3.2.3 del Fundamento Teórico, en relación a las variaciones del coeficiente de actividad de los protones en el medio ($\log \gamma_{H^+}$), es decir de la relación de escalas de pH en las distintas composiciones.

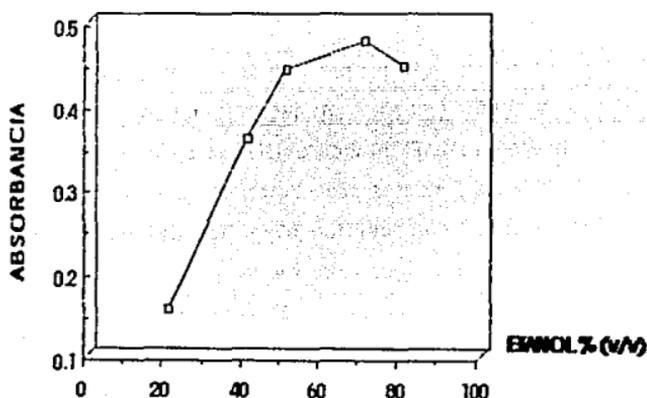


Fig. 4 Efecto de la proporción de Etanol - Agua en los valores de absorbancia diferencial del complejo Lantano - Sulfonazo III.
 $[\text{Sulfonazo III}] = 5 \times 10^{-5} \text{M}$; $[\text{LaCl}_3] = 1 \times 10^{-5} \text{M}$
 (Buffer urotropina) $\lambda = 658 \text{ nm}$.

Por lo anteriormente expuesto, se eligió en este trabajo una concentración del 70%(V/V) etanol, puesto que el sistema Lantano-

Sulfonazo III tiene un comportamiento muy similar al encontrado en medio acuoso, lo más probable es que el efecto se esté dando, por decremento de la polaridad del medio, (disminución del valor de K_C') y que, se encuentre aún más estabilizada la especie necesaria del ligando para formar el complejo.

5.3 Efecto del pH y del sistema amortiguador en los valores de absorbancia para el complejo Lantano - Sulfonazo III en medio acuoso

Todas las soluciones preparadas para efecto del estudio de pH fueron ajustadas al pH deseado por la adición de soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El pH de la solución fué ajustado antes del aforo del matraz ocupado y la medida final de pH fué hecha después de llevar a volumen la mezcla.

5.3.1 pH en Medio Acuoso :

Soluciones que contenían Sulfonazo III $5 \times 10^{-5} \text{M}$ y LaCl_3 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ se ajustaron a diferentes valores de pH. El rango de pH estudiado fué de 1 a 12 y se midieron los correspondientes valores de absorbancia diferencial. El complejo Lantano - Sulfonazo III precipita en valores de pH mayores de 8.0. El efecto del pH en los valores de absorbancia diferencial para el complejo Lantano - Sulfonazo III se muestran en la Figura 5 (siguiente página). El pH óptimo encontrado es 4.5.

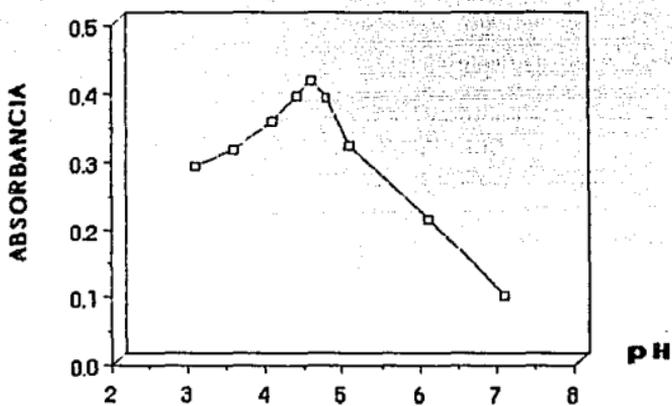


Fig. 5 Efecto del pH en los valores de absorbancia diferencial para el complejo Lantano - Sulfonezo III en medio acuoso. $\lambda = 650 \text{ nm}$
[Sulfonezo III] = $5 \times 10^{-5} \text{ M}$; [LaCl_3] = $1 \times 10^{-5} \text{ M}$
(Blanco [Sulfonezo III] = $5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

5.3.2 Naturaleza del Sistema Amortiguador.

Varios sistemas amortiguadores fueron probados en solución acuosa de acuerdo a lo que se muestra en la tabla 1 :

BUFFER	CONCENTRACION MOLAR	A ₆₅₀
HCl / NaOH	---	0.399
Urotropina	0.01	0.250
Citratos	0.01	0.071
Acetatos	0.01	0.152

Tabla 1. Efecto de varios sistemas amortiguadores sobre el complejo Lantano -Sulfonazo III en medio acuoso.
 [Sulfonazo III] = $5 \times 10^{-5} \text{M}$; [LaCl₃] = $4.0 \times 10^{-5} \text{M}$. $\lambda = 650 \text{nm}$.

Los valores de absorbancia mostraron que el sistema amortiguador más apropiado es la urotropina, puesto que su efecto interferente fue el menor. La urotropina ha sido utilizada como sistema amortiguador en solución acuosa en determinación de tierras raras (2, 6, 30, 31, 35); pero los valores de absorbancia diferencial del complejo Lantano - Sulfonazo III decrecieron notablemente (alrededor del 36 %), por lo cual en solución acuosa el control de pH se hizo por la adición de solución diluida de ácido clorhídrico y / o hidróxido de sodio.

5.4 Efecto del pH en medio etanólico.

Se prepararon diferentes soluciones que contenían LaCl_3 1.68×10^{-5} M, Sulfonazo III 4×10^{-5} M, se les agregó 1 ml de urotropina 0.25 M cuyos valores de pH* etanólico correspondieron a un intervalo de 3.5 a 5.65. A estos sistemas se les midió la absorbancia diferencial contra blanco reactivo ajustado a cada valor de pH a una $\lambda = 656$ nm.

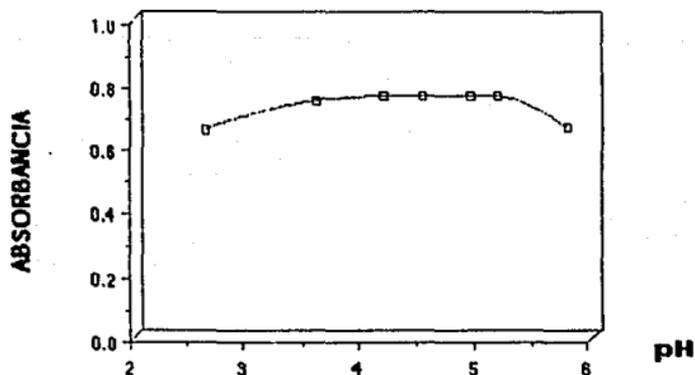


Fig. 6 Efecto del pH* en los valores de absorbancia diferencial para el complejo Lantano-Sulfonazo III en medio etanol - agua.
 [Sulfonazo III] = 4×10^{-5} M ; [LaCl_3] = 1.68×10^{-5} M ;
 [Urotropina] = 0.01 M. (Blanco [Sulfonazo III] = 4×10^{-5} M).

A partir de este gráfico podemos constatar que el sistema no depende drásticamente del pH^* , como sucede en medio acuoso, por lo que el intervalo de pH etanólico de trabajo va desde 4.0 hasta 6.0, considerando la naturaleza de la urotropina como sistema amortiguador. Particularmente en el caso de este trabajo se optó por un $\text{pH}^* = 4.16$ ($\text{pH}_{\text{Urotropina}} = 4.4$).

5.5 Efecto del sistema amortiguador urotropina en medio etanólico.

El empleo de la urotropina como sistema amortiguador, tuvo un papel determinante en las características espectrales del Sulfonazo III (como blanco reactivo). Este hecho provocó un aumento sustancial en la sensibilidad del sistema en relación al mismo en ausencia de urotropina. La concentración óptima de urotropina debe ser no mayor de 0.01 M, ya que concentraciones mayores de ésta tienden a disminuir la absorbancia del sistema.

Las figuras 7 y 8 muestran la diferencia de los valores de absorbancia a la longitud de onda de lectura (óptima de trabajo) entre el espectro de absorción del complejo Lantano - Sulfonazo III y el Sulfonazo III pH* controlado por HCl / NaOH y por el sistema amortiguador urotropina. En solución etanólica con pH controlado por HCl / NaOH la diferencia es menor que en medio etanólico con pH* controlado por urotropina, lo cual explica que el método sea mucho más sensible en medio etanólico utilizando urotropina como sistema amortiguador que sin la misma.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de urotropina en medio etanol-agua abate la absorbancia del Sulfonazo III (que es en este caso utilizado como blanco reactivo) y provoca un corrimiento hipsocrómico de su máximo de absorción. Este efecto, a su vez, provoca un aumento sustancial en la resolución de los picos de absorción del complejo Lantano - Sulfonazo III puesto que la relación entre la separación de sus máximos se

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

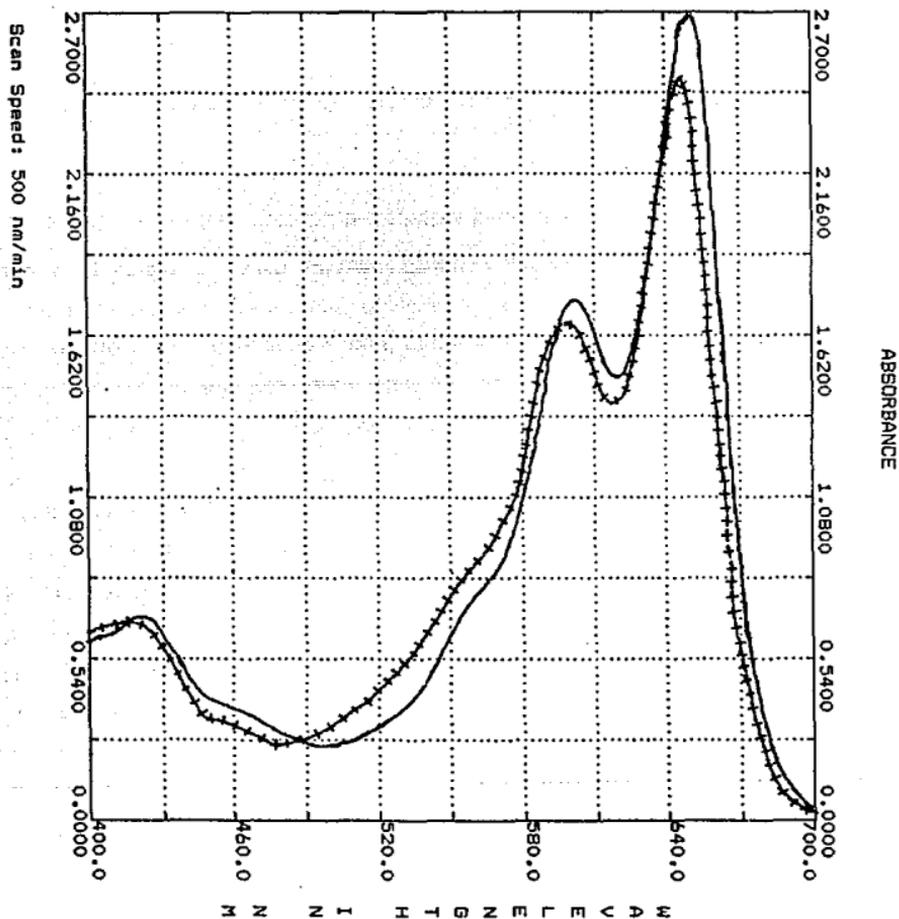


Fig. 7 Espectro de absorción del Sulfonazo III (+++) y del complejo Lantano - Sulfonazo III (—) en medio etanólico con pH^* controlado por HCl / NaOH. $[\text{LaCl}_3] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Sulfonazo III}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}^* = 4.0$ (Blanco Etanol 70%).

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

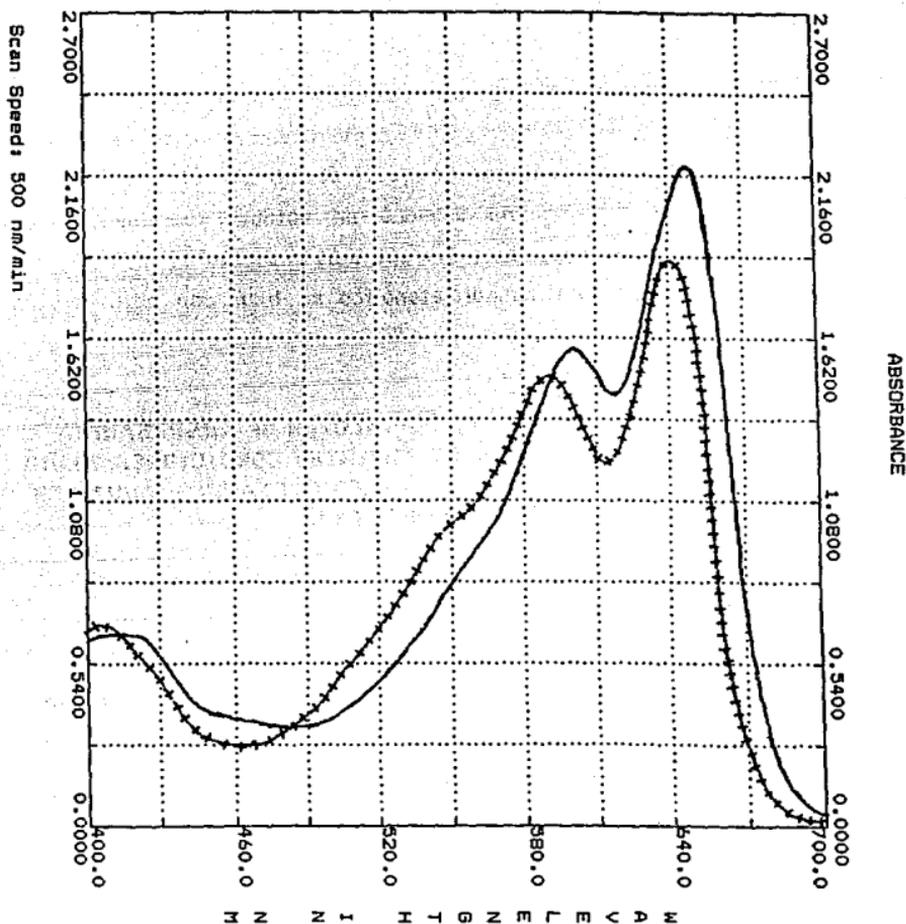


Fig. 8 Espectro de absorción del Sulfonazo III (+++) y del complejo Lantano - Sulfonazo III (—) en medio etanólico con pH^* controlado por buffer Urotropina; $[\text{LaCl}_3] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Sulfonazo III}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}^* = 4.0$ (Blanco Etanol 70%).

El uso del Etanol en la determinación de Lantano con Sulfonazo III como agente cromogénico incrementó la sensibilidad en aproximadamente 1 vez más respecto al medio acuoso. El efecto combinado del medio etanólico y el amortiguador urotropina provocó un notable incremento en la sensibilidad de aproximadamente 3 veces más respecto al medio acuoso, por lo que el ajuste del pH en medio etanólico se hizo con éste sistema amortiguador. (Tabla 2):

CUADRO COMPARATIVO DE LOS VALORES DE ABSORBANCIA DIFERENCIAL OBTENIDOS EN 3 DIFERENTES CONDICIONES: MEDIO ACUOSO, MEDIO ETANOL - AGUA Y MEDIO ETANOL - AGUA CON BUFFER UROTROPINA.

MEDIO	Control de pH	λ	ϵ (l/mol cm)	A λ
ACUOSO	HCl / NaOH	650	16,000	0.161
ETANOL 70 %	HCl / NaOH	660	23,000	0.228
ETANOL 70 %	UROTROPINA	656-658	52,000	0.501

Tabla 2. [Sulfonazo III] = $5 \times 10^{-5}M$; [LaCl₃] = $1.0 \times 10^{-5}M$
(λ y pH óptimo en todos los casos).

Comparando los efectos en los tres medios (agua, etanol - agua y etanol - agua con urotropina), se observó que ambos medios, acuoso y etanólico tuvieron importantes repercusiones sobre las características espectrales del Sulfonazo III entre éstas encontramos :

a) El espectro de absorción del Sulfonazo III en medio etanólico presentó, con respecto al medio acuoso, un efecto batocrómico de alrededor de 10 - 20 nm, inversión de los picos máximos de absorción y un notable incremento de sensibilidad.

b) Los valores de absorbancia diferencial en medio etanólico fueron mayores que en medio acuoso, y mayores aún en medio etanólico en presencia de urotropina..

Las figuras 9 y 10 muestran los espectros de absorción del Sulfonazo III y del complejo Lentano - Sulfonazo III en las tres condiciones (páginas siguientes).

BECKMAN
DU-65 SPECTROPHOTOMETER

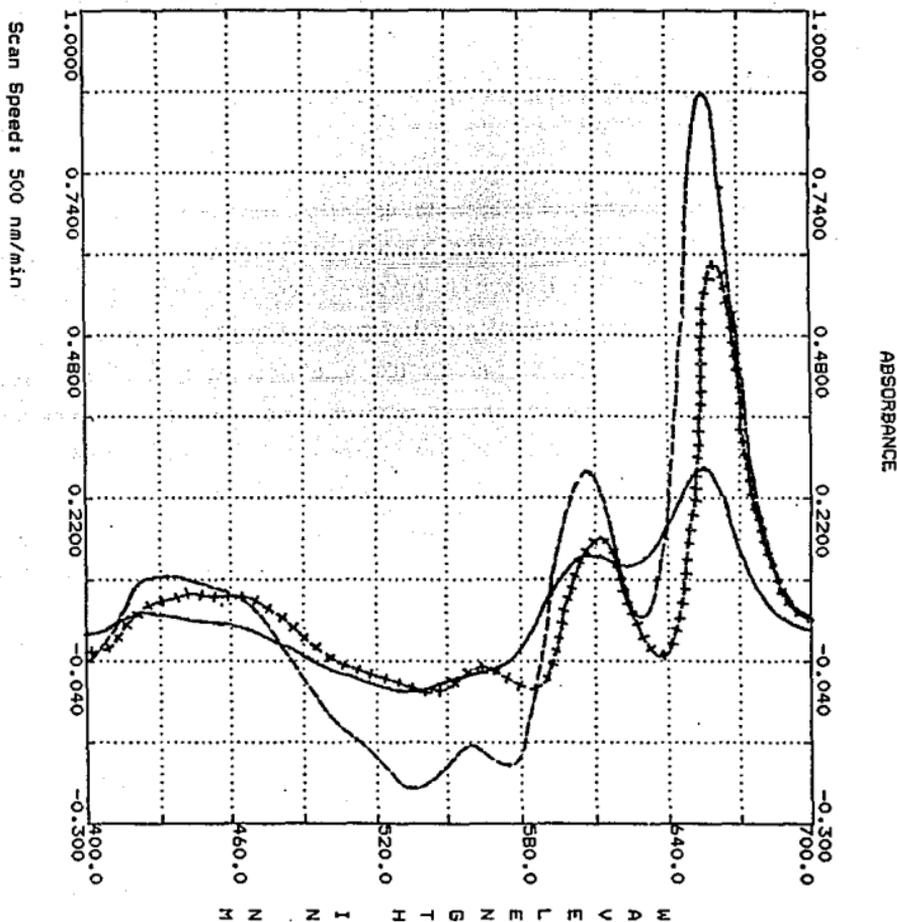


Fig. 10 Espectro de absorción del complejo Lantano - Sulfonazo III en medio acuoso y en medio etanol - agua

— Medio Acuoso $\lambda = 653 - 656$ (HCl / NaOH); pH = 4.5

++++ Medio Etanol 70 % $\lambda = 659 - 681$ nm (HCl / NaOH); pH = 4.64

----- Medio Etanol 70 % $\lambda = 656 - 658$ nm (Urotropina); pH = 4.64
 $[LaCl_3] = 1 \times 10^{-5} M$; $[Sulfonazo III] = 5 \times 10^{-5} M$.

(Blanco [Sulfonazo III] = $5 \times 10^{-5} M$ en agua y etanol - agua 70 %)..

5.6 Concentración óptima de Sulfonazo III en ambos medios.

Se midió la absorbancia diferencial de varios sistemas, en los que se mantuvo constante la concentración de Lantano y las demás condiciones, se varió la concentración de Sulfonazo III para poder conocer la concentración óptima del ligando lo que se muestra en la Figura 11 (página siguiente).

La concentración óptima fué elegida en el intervalo en el que los valores de Absorbancia Diferencial sean independientes de la concentración del ligando. En ambos medios, acuoso y etanólico, la concentración de Sulfonazo III requerida para que la absorbancia dependa tan sólo de la concentración de La^{3+} , es en medio acuoso de 5×10^{-5} manteniéndose dicha propiedad constante hasta $1.3 \times 10^{-4} \text{M}$ y en medio etanol - agua de 5×10^{-5} a $8 \times 10^{-5} \text{M}$. La concentración de trabajo elegida de Sulfonazo III en ambos casos fué de $5 \times 10^{-5} \text{M}$.

Este mismo experimento nos permitió plantear la posibilidad de intuir la estequiometría del complejo Lantano - Sulfonazo III como 1 : 2. Este estequiometría ha sido propuesta por Budesinsky (3) en base a la configuración estereoquímica de la molécula del Sulfonazo III , lo cual lo llevó a proponer complejos de estructura cúbica y un número de coordinación de 8.(Figura 12) Lo anterior explica las elevadas estabilidad y sensibilidad de este complejo.

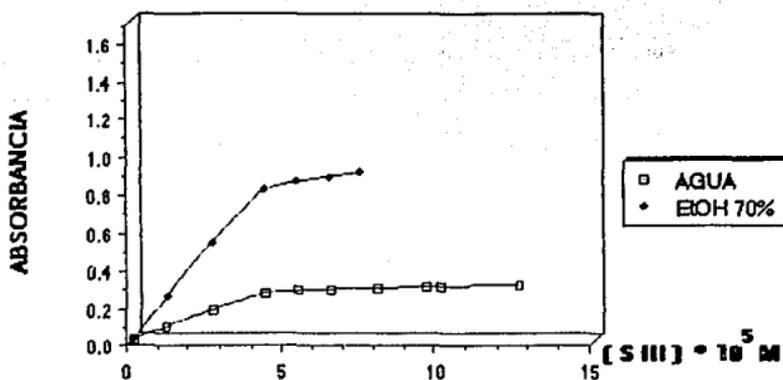


Fig. 11 Concentración óptima de Sulfonazo III en ambos medios.
 Medio Acuoso pH = 4.5 (HCl / NaOH) $[La^{3+}] = 2.0 \times 10^{-5} M$
 Medio Etanólico pH* = 4.4 (Urotropina) EOH 70% (v / v)
 $[La^{3+}] = 2.0 \times 10^{-5} M$
 (Blanco: Sulfonazo III en cada concentración estudiada).

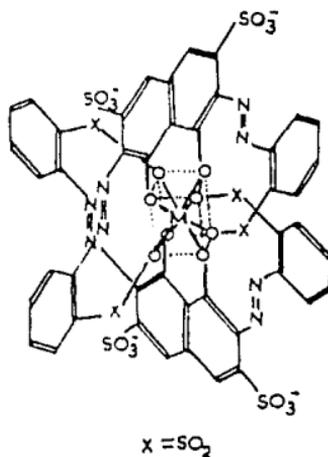


Fig. 12 Estructura propuesta para el complejo Lantano-Sulfonazo III

La absorbancia del Sulfonazo III como blanco reactivo se observó que aumentaba a medida que el pH se incrementaba. Por otro lado se observó que existe un aumento exponencial de los valores de absorbancia a medida que la concentración del Sulfonazo III se incrementa (Figura 13),

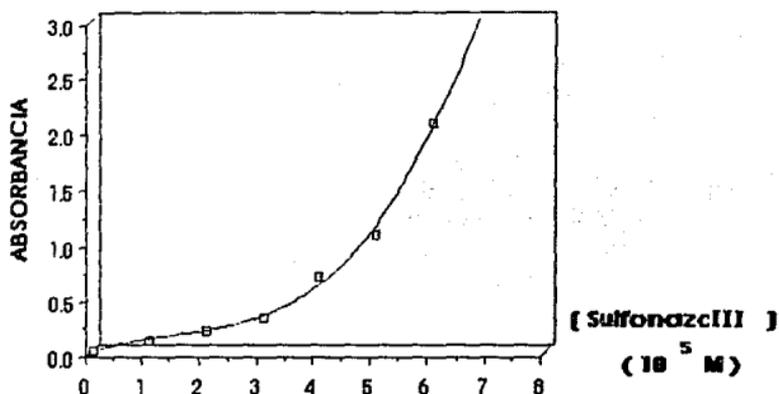


Fig. 13 Efecto del aumento de concentración de la concentración del Sulfonazo III , medido contra blanco Etanol - Agua 70% (V / V)
a pH = 5.3

Respecto a la Absorbancia del Sulfonazo III como blanco reactivo se percibió que aumentaba a medida que el pH* se incrementaba. También se vislumbró que existe un aumento exponencial (fig. 13) de los valores de absorbancia a medida que la concentración del Sulfonazo III aumenta, razón por la que es necesario trabajar en un intervalo de concentración tal que la variación de la absorbancia debida al blanco donde no existan cambios bruscos de esta propiedad con respecto a la concentración ya que ésto llevaría a una baja precisión de los valores de absorbancia diferenciales. Por otra parte, existe un aspecto técnico que se debe considerar. Dado que la absorbancia del Sulfonazo III como blanco reactivo es considerable (por ejemplo, para [Sulfonazo III] = $5 \times 10^{-5} M$ es del orden de 1.3 en condiciones de la curva de calibración), ocurre que el espectrofotómetro se encuentra en el límite de compensación para la obtención de absorbancias diferenciales, por lo que se debe, por tanto, mediar entre un pH* no muy elevado y una concentración suficiente de Sulfonazo III para que la relación mínima de Lentano - Sulfonazo III sea 1:2.

Por todo lo anterior es necesario trabajar en un intervalo de concentraciones tal en el que la absorbancia debida al blanco reactivo no sufra, cambios bruscos de esta propiedad con respecto a la concentración, de lo contrario, ésto resultaría en valores de absorbancia diferencial de baja precisión.

6.7 Estabilidad del Complejo Lantano - Sulfonazo III en medio acuoso y etanol - agua.

El Sulfonazo III en solución acuosa y etanólica mostró una estabilidad aceptable en condiciones ordinarias de laboratorio, decreciendo los valores de absorbancia menos del 1 % en siete días, razón por la que se consideró estable en solución.

Los valores de absorbancia diferencial del complejo Lantano - Sulfonazo III en solución acuosa son estables en un intervalo de tiempo de 60 minutos, pero decrecen alrededor de un 25 % en 24 horas. Los valores de absorbancia diferencial del complejo en medio etanol - agua son estables en 24 horas. La Figura 14 nos muestra la dependencia de los valores de absorbancia diferencial del complejo en función del tiempo (siguiente página). El tiempo de desarrollo del color elegido en ambos casos fué de 20 minutos.

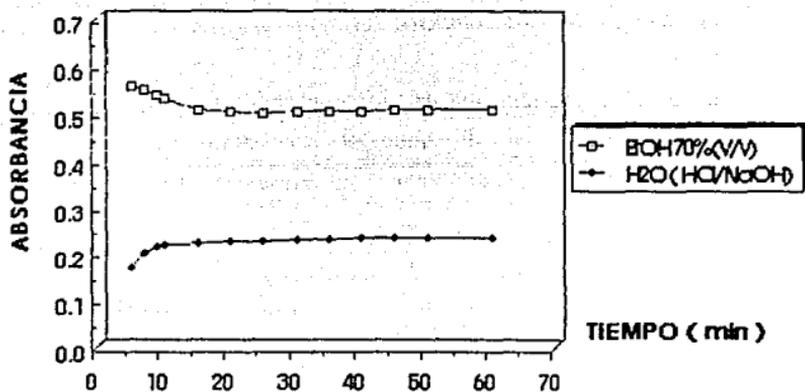


Fig.14 Dependencia de los valores de absorbancia diferencial en función del tiempo para ambos medios.

[Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M; [LaCl_3] = 1×10^{-5} M

pH acuoso 4.5; pH* etanólico 4.0. Etanol 70 % v/v.

$\lambda_{\text{EtOH}} = 658 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{Acuosa}} = 650 \text{ nm}$

5.8 Curvas de Calibración y Reproducibilidad en ambos medios.

5.8.1 Curvas de Calibración.

Las curvas de calibración han sido establecidas bajo las siguientes condiciones óptimas (y siguiendo el procedimiento descrito en la preparación de los sistemas en la parte experimental) Tabla 3 :

CONDICION OPTIMA	MEDIO ACUOSO	MEDIO ETANOLICO 70% (V/V)	
pH	4.5	Urotropina 0.01 M 4.4*	HCl / NaOH 4.4*
[Etanol]	---	70 % V/V	70 % V/V
λ	650 nm	660 nm	658 nm
[Sulfonazo III]	5.0×10^{-5} M	5.0×10^{-5} M	5.0×10^{-5} M
ϵ (l / mol cm)	16,000	52,000	23,000
ξ ($\mu\text{g} / \text{cm}^2$)	0.0087	0.0028	0.00604
Intervalo de validez de la ley de Beer [LaCl ₃] M	1.0-3.0 $\times 10^{-5}$ M 1.39-4.17 ppm	0.25-1.75 $\times 10^{-5}$ M 0.31-2.4 ppm.	1.0-3.0 $\times 10^{-5}$ M 1.39-4.17 ppm

Tabla 3. Condiciones óptimas para la Curva de Calibración.

Los datos de absorbancia experimentales obtenidos en ambas curvas se ajustaron por el método de mínimos cuadrados, calculándose el coeficiente de correlación r^2 de los datos experimentales y el coeficiente de absorptividad molar. Figura 15.

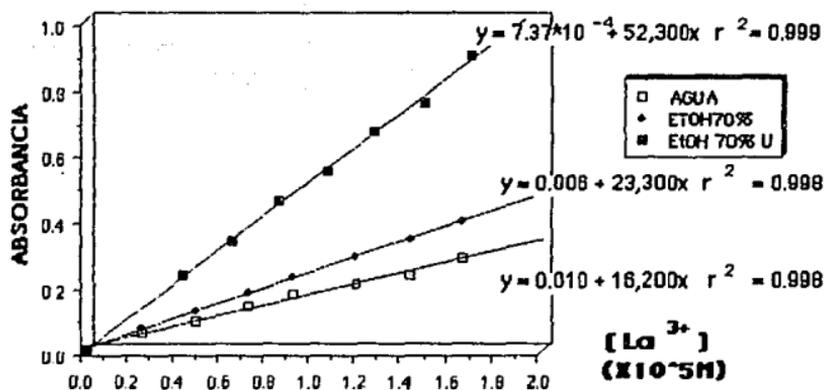


Fig. 15 Curvas de Calibración en medio acuoso, etanólico y etanólico con urotropina.

5.8.2 Reproducibilidad.

El coeficiente de variación (C.V.) es un parámetro que se ha utilizado como medida de reproducibilidad, y es considerado como una medida de la variación relativa de los datos, en este caso de absorbancia.

En condiciones óptimas en ambos medios, una concentración de LaCl_3 de 2.5×10^{-5} M en medio acuoso; 1.8×10^{-5} M en medio etanólico sin urotropina, y de 1×10^{-5} M en medio etanólico con urotropina, se midieron cinco datos de absorbancia para el sistema Lantano - Sulfonezo III :

Medio Acuoso

$A_1 = 0.412$
 $A_2 = 0.401$
 $A_3 = 0.396$
 $A_4 = 0.405$
 $A_5 = 0.394$

$\bar{x} = 0.4016$
 $s = 6.47 \times 10^{-3}$
 $s^2 = 4.184 \times 10^{-5}$

Medio Etanólico

HCl / NaOH

$A_1 = 0.411$
 $A_2 = 0.414$
 $A_3 = 0.404$
 $A_4 = 0.409$
 $A_5 = 0.410$

$\bar{x} = 0.4096$
 $s = 3.65 \times 10^{-3}$
 $s^2 = 1.33 \times 10^{-5}$

Urotropina 0.01 M

$A_1 = 0.498$
 $A_2 = 0.498$
 $A_3 = 0.502$
 $A_4 = 0.501$
 $A_5 = 0.497$

$\bar{x} = 0.4988$
 $s = 2.59 \times 10^{-3}$
 $s^2 = 6.7 \times 10^{-6}$

donde:

x = media o promedio

s = desviación estándar

s^2 = varianza

El Coeficiente de Variabilidad se define como:

$$C.V. = \frac{100 s}{x}$$

sustituyendo para cada medio se tiene:

Medio Acuoso

$$\frac{(100)(6.47 \times 10^{-3})}{0.4016} = 1.61 \%$$

Medio Etanólico (HCl/NaOH)

$$\frac{(100)(3.65 \times 10^{-3})}{0.4096} = 0.89 \%$$

Medio Etanólico (Urotropina)

$$\frac{(100)(2.59 \times 10^{-3})}{0.4988} = 0.52 \%$$

Los resultados obtenidos demuestran que existe una buena reproducibilidad del método de determinación en ambos medios (etanólico y acuoso) aunque el método es aún más reproducible en medio etanólico.

5.9 Efecto de iones interferentes en el sistema de determinación Lantano - Sulfozato III.

Los aniones y cationes ajenos al sistema elegidos para ser estudiados como interferentes, son aquellos que se presentan más frecuentemente en matrices reales.

Los iones estudiados " ajenos " al sistema, presentan un grado de interferencia significativamente alto en medio acuoso, por lo que el método resulta poco selectivo en este medio; por el contrario, el grado de interferencia de estos mismos iones disminuyó notablemente en medio etanol-agua en presencia de urotropina. En la tabla 4 (página siguiente), se muestra el efecto sobre el sistema de determinación Lantano - Sulfozato III preparado bajo las condiciones óptimas de la curva de calibración, en la presencia de varios iones extraños. En todos los casos, la concentración de Lantano fué 1×10^{-5} M. Estos estudios se realizaron tanto en medio acuoso como en medio etanol agua y de los resultados obtenidos pudo advertirse que el efecto de interferencia iónica es notablemente menor en el segundo que en el primero, ya que los porcentajes de interferencia en los valores de absorbancia en medio acuoso, sobrepesaban el 15 % en relaciones 1 : 1 entre Lantano y el ion interferente. La tabla cuatro muestra los resultados obtenidos en este estudio.

ION	A	[La ³⁺]:[ION]	% INTERFERENCIA
La ³⁺	0.460	---	---
Al ³⁺	0.481	1:1	+ 4.57
Cr	0.370	1:1	-19.57
Fe ³⁺	0.500	1:1	+ 8.69
Mg ²⁺	0.495	1:40	+10.33
Mn ²⁺	0.533	1:40	+15.87
Ni ²⁺	0.580	1:1	+26.01
Zn ²⁺	0.515	1:1	+11.96
CN ⁻	0.511	1:1	+11.11
Cl ⁻	0.448	1:40	- 2.64
F ⁻	0.477	1:1	+ 3.39
NO ₃ ⁻	0.500	1:40	+ 2.19
C ₂ O ₄ ²⁻	0.394	1:1	-14.35
SO ₄ ²⁻	0.390	1:10	-15.13

Tabla 4 Efecto de algunos iones interferentes en el sistema Lantano - Sulfonazo III en medio etanol - agua.
 [Sulfonazo III] = 5×10^{-5} M; [LaCl₃] = 9×10^{-6} M
 Etanol 70% pH* = 4.0 (Buffer Urotropina 0.01 M).

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES.

- Se estableció un método espectrofotométrico para la determinación de trazas de Lantano en medio acuoso y en medio etanol agua con Sulfonazo III como agente cromogénico.

- La formación del complejo Lantano - Sulfonazo III se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones óptimas:

- Medio Acuoso
- Medio Etanol - Agua
- Medio Etanol - Agua con Urotropina

- Se establecieron las curvas de calibración y se comprobó la validez de la ley de Beer en tres diferentes casos en Medio Acuoso y en Medio Etanol-Agua de 1.39 - 4.17 ppm y en Medio Etanol - Agua con Urotropina, de 0.31 - 2.4 ppm.

- Los índices de sensibilidad de Sandell fueron los siguientes : en Medio Acuoso $0.0087 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, en Medio Etanol - Agua sin Urotropina $0.00604 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y en Medio Etanol - Agua con Urotropina $0.0028 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, por lo que se concluyó que el orden de sensibilidad es :

Medio Etanol - Agua > Medio Etanol - Agua > Medio Acuoso
con urotropina sin urotropina

es decir, la sensibilidad en Medio Etanol - Agua con Urotropina es aproximadamente 3 veces mayor que en medio acuoso y el doble que en

Medio Etanol - Agua en ausencia de Urotropina. Asimismo, este medio resulta ser dos veces más sensible con relación al medio acuoso.

- El estudio de la concentración óptima de Sulfonazo III nos permitió proponer una posible estequiometría Lantano - Sulfonazo III 1 : 2.

- En general, en Medio Acuoso, la mayoría de los iones " ajenos " estudiados presentaron una interferencia notable desde que la relación Lantano : Ion Interferente es 1:1, por lo que en ese medio el método es poco selectivo. En cambio, estos mismos iones en la misma relación, en Medio Etanol - Agua en presencia de Urotropina, presentan un grado de interferencia significativamente menor.

BIBLIOGRAFIA

7. BIBLIOGRAFIA.

1. Zenk, Michlo., " The color reactions of Sulfonazo III isomers with Lanthanum and Alkaline Earth Metal Ions " *Analytica Chimica Acta* , **83**, 1976, pp. 267-274.
2. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances VII " , *Z. Analyt. Chem.*, **210**, 1965, pp. 161 - 166.
3. Budesinsky, B. " Structure of metal chelates of Arsenazo III, Phosphonazo III and Sulfonazo III " , *Talanta*, **15**, 1968, pp. 1063 - 1064.
4. Budesinsky, B., Krumlova, I. , " Determination of Sulphur and sulphate by titration with Barium Perchlorate " , *Analytica Chimica Acta* , **39**, 1965, pp. 375 - 381.
5. Kemp, J.P., Williams, M.B., " Simultaneous Spectrophotometric determination of Barium and Strontium using Sulfonazo III " , *Analytical Chemistry* , **45**, 1973, pp. 124 - 129.
6. Budesinsky, B., Hees, K., " Spectrophotometric study of the reaction of metallochrome-Violet A with Hidrogen and various Metal Ions " *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **39**, 1963, pp.7 - 19 .
7. Slóvek, Z., Fischer, J., y Borak, J. " Spektralophotometrische unterschung der reaktion von Bariumionen mit Sulfonazo III " *Talanta*, **21**, 1974, pp.1296 - 1299 .
8. Kharzoeva, S.F., y Malt'seva " Spectrophotometric determination of Lanthanum and Cerium subgroup elements with Sulfonazo III and Antipirnye " *Zh. Anal. Khim.*, **34**, 1979, pp.1022 - 1024 .

9. Budesinsky, B. y Vrzalova, D. " Extractive Photometric Determination of Barium and Strontium with Dimethylsulfonazo DAL", *Talanta*, **13**, 1966, pp. 1217- 1218.
10. Gómez Moliné R.M. y Cassir Khouri, M., " Importancia de las Tierras Raras", *Ciencia y Desarrollo*, **76**, 1987, pp. 27- 36.
11. Pérez Caballero G., Cassir Khouri, M. y Laufer D., F. " Métodos Espectrofotométricos de Determinación de Tierras Raras", *Sociedad Química de México*, **30**, 1986, pp. 26- 33.
12. Sommer, L., " Als Indicatoren bei der bestimmung vonl Barium und Sulfat", *Z. Analyt. Chem.*, 1963, pp. 286- 287.
13. Lille S. J. y Rahman, M. " Complexometric titration of Ytrium and the Lanthanons I ", *Talanta*, **10**, 1966, pp. 1177- 1182.
14. Lille S. J. y Rahman, M. " Complexometric titration of Ytrium and the Lanthanons II ", *Talanta*, **10**, 1966, pp. 1183- 1187.
15. Savvin S. B. " Analytical use of Arsenazo III ", *Talanta*, **9**, 1961, pp. 673- 685.
16. Savvin S. B. " Analytical use of Arsenazo III - II ", *Talanta*, **11**, 1964, pp. 1- 6.
17. Savvin S. B. " Analytical use of Arsenazo III - III ", *Talanta*, **11**, 1964, pp. 7- 19.
18. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances I ", *Z. Analyt. Chem.*, **206**, 1964, pp. 262 - 269.
19. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances II ", *Z. Analyt. Chem.*, **207**, 1965, pp. 105- 110.
20. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances VII ", *Z. Analyt. Chem.*, **207**, 1965, pp. 178- 181.

21. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances IV ", *Z. Analyt. Chem.*, **207**, 1965, pp. 241 - 247.

22. LeRoy, Eyring., *Progress in the Science and Technology of Rare Earths* ; Vol 1; Pergamon Press., Great Britain, 1964.

23. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, W.H Freeman & Company; Second Edition; U.S.A.; . 818, pp.

24. Kennedy, J.H., *Analytical Chemistry : Principles* , Harcourt, Brace, Jovanovich Publishers; U.S.A., 1965, 753 pp.

25. Charlot, G., *Curso de Química Analítica General* , Tomo I ; Toray Masson, S.A.; Barcelona, España, 1980, 282 pp.

26. Souchay, P., *Química Física (Termodinámica Química)*, Toray Masson, S.A.; Barcelona, España, 1972, Cap. XX.

27. Popovych, O.; Tomkins, R.P.T., *Nonequaqueous Solution Chemistry*; John Wiley & Sons; U.S.A. 1981, Cap. 1, 2, 5, 6, 8.

28. Smith, R.M.; Martell, A.E., *Critical Stability Constants; Volume 2 : Amines*; Plenum Press New York and London; U.S.A. 1975.

29. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances VIII ", *Z. Analyt. Chem.*, **210**, 1965, pp. 263 - 267.

30. Sommer, L. & Cenak, M. " p-Substitued Arylazo Derivatives of Chromotropic Acid As Metal- Ion Detectants ", *Chemist. Analyst*, **56**, 1967, pp. 9 - 11.

31. Budesinsky, B." Spektralometrische studie der reaktionen von methylnaphtholorange mit H^+ , Tl^{4+} , Sm^{2+} und UO_2^{+} ", *Z. Analyt. Chem.*, **195**, 1963, pp. 324 - 332.

32. Budesinsky, B." Spektralometrische studie der reaktion von Arsenazo III Lanthanum III ", *Z. Analyt. Chem.*, **202**, 1964, pp. 98 - 101.

33. Budesinsky, B., Vrzalova, D., Bezdekova, A." Spectrofotometric determination of Barium and Strontium by Means of Dimethylsulfonazo III and related compounds", *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **52**, 1967, pp. 37-47.
34. Budesinsky, B., Krumlova, L." Determination of Sulphur and Sulphate by titration with Barium perchlorate ", *Anal. Chim. Acta*, **39**, 1967, pp. 375-381.
35. Budesinsky, B." Complexes of Metallochromic Substances II ", *Z. Analyt. Chem.*, **27**, 1965, pp. 105-110.
36. Körbl, J. " Metallochromic Indicators I: Introduction ", *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, 1957, pp. 1122-1129.
37. Budesinsky, B. Vrzalova, D." Complexes of Metallochromic Substances V ", *Z. Analyt. Chem.*, **207**, 1965, pp. 247-256.
38. *Enciclopedia Hispánica* ENCICLOPÆDIA BRITANNICA PUBLISHERS, INC.; México 1990; .16 Tomos.
39. Corripio, Fernando; *Gran Diccionario de Sinónimos* ;Editorial Bruguera; México 1977; 1128 pp.
40. *Diccionario Planeta de la lengua española usual*;Editorial Planeta; España 1990; 1351 pp.