

Estudio de la reacción entre el Ce (III) y el Acido Trietilentetraaminohexaacético.

Determinación espectrofotométrica de cerio.

POR

M. HERNANDEZ CORDOBA,
C. SANCHEZ-PEDREÑO y
P. VIÑAS LOPEZ-PELEGRIN

RESUMEN

Se presenta un estudio espectrofotométrico de la reacción entre el Ce(III) y el ácido trietilentetraaminohexaacético (ATTH). A pH 5 el Ce(III) forma con el ATTH un complejo de relación molar 1:1 que presenta un máximo de absorción a 280 nm ($\epsilon = 824 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$) y es adecuado para la determinación espectrofotométrica de cerio (15-150 p. p. m.). La desviación estándar para diez determinaciones (1,97 mg de Ce) fue $2,79 \cdot 10^{-3}$.

SUMMARY

A spectrophotometric study about the reaction between Ce(III) and triethyltetraaminehexaacetic acid (TTHA) is presented. At pH 5 Ce(III) forms with TTHA a 1:1 molar ratio complex which shows an absorption maximum at 280 nm ($\epsilon = 824 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$) and is suitable for the spectrophotometric determination of cerium (15-150 p. p. m.). The standard deviation for ten determinations at 1,97 mg level was $1,97 \cdot 10^{-3}$.

INTRODUCCION

El ácido trietilentetraaminohexaacético (ATTH) introducido por Frost en 1956 (1) posee en su molécula grupos ácidos y coordinantes hasta un total de diez, lo que le permite formar complejos de tipo quelato con gran número de iones metálicos y con posibilidad no sólo de estequiometría 1:1, sino polinucleares. De estos hechos se han derivado numerosos estudios y aplicaciones analíticas muy diversas (2-6). Sin embargo, son menos abundantes los trabajos efectuados acerca del empleo de este agente complejante como reactivo para la determinación espectrofotométrica de iones metálicos (7). Recientemente han sido estudiados desde el punto de vista espectrofotométrico los complejos entre el ácido trietilentetraaminohexaacético y Pb(II) (8), Bi(III) (9) y Co(III) (10).

En la extensa bibliografía consultada no hemos encontrado ninguna referencia acerca del estudio y empleo del ATTH como reactivo fotométrico para el Ce(III), por lo que nos decidimos a efectuar este trabajo que comprende el estudio por vía espectrofotométrica de la formación y aplicación analítica de la especie compleja que hemos encontrado que se origina entre el Ce(III) y el ácido trietilentetraaminohexaacético.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Espectrofotómetros Beckman DBGT con registrador acoplado de la misma firma y Pye Unicam SP 8-100.

Las medidas de pH se llevaron a cabo con un potenciómetro digital Radiometer PHM-63 equipado con electrodo combinado de la misma firma.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Ce (III) M/100 y M/1000

La disolución M/100 se prepara a partir de $(\text{NO}_3)_3\text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se contrasta según indica la bibliografía (11).

Disolución de ATTH M/25

El ATTH se suministra comercialmente bajo la forma de ácido ATTH- H_n muy poco soluble en agua. La preparación de la disolución M/25 se hizo de la siguiente forma: Se pesan 4,94 g del ácido (Fluka) y se le añade agua bidestilada hasta unos 50 ml. La suspensión se mantiene en agitación y se le adiciona en pequeñas porciones 2,52 g de CO_2HNa , cantidad necesaria para neutralizar tres de los hidrógenos ácidos del ATTH- H_n . Cuando cesa el desprendimiento de dióxido de carbono la disolución debe quedar transparente. Se diluye hasta 250 ml y se conserva en frasco de polietileno.

La disolución así preparada se contrastó frente a disolución patrón de Pb(II) (12).



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA RECTA DE CALIBRADO

Se sitúan en matraces de 25 ml distintas cantidades de la disolución estándar de Ce(III) de forma que su concentración quede entre 10^{-4} y 10^{-3} M. Se añaden 3 ml de ATTH M/25 y 2,5 ml de reguladora acetato/acético 1M de pH, enrasando con agua bidestilada. La absorbancia de las muestras así preparadas se mide a 280 nm utilizando agua como referencia.

RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 muestra el espectro de absorción de una disolución $4 \cdot 10^{-4}$ M en Ce(III) a pH 5 en ausencia (curva 1) y en presencia (curva 2) de un exceso de ácido trietilentetraaminohexaacético. Como puede comprobarse, en presencia simultánea de Ce(III) y ATTH se produce una intensa banda de absorción en el ultravioleta que presenta un máximo a 280 nm indicativo de la formación de un complejo entre ambas especies.

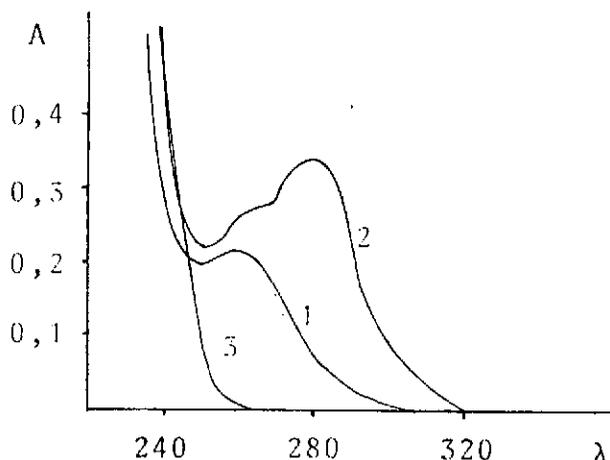


FIGURA 1. Curva 1: Ce(III) $4 \cdot 10^{-4}$ M. Curva 2: Ce(III) $4 \cdot 10^{-4}$ M; ATTH $3 \cdot 10^{-3}$ M. Curva 3: ATTH $3 \cdot 10^{-3}$ M.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ. ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

Con el fin de estudiar la influencia de la acidez sobre la formación del complejo, se prepararon muestras conteniendo todas ellas Ce(III) $8 \cdot 10^{-4}$ M, ATTH $3,5 \cdot 10^{-3}$ M en presencia de ClO_4Na 0,2 M para fijar la fuerza iónica del medio. Las muestras se situaron en medios con distinta acidez

por adición cuidadosa de disolución diluida de ClO_4H o NaOH midiendo en todos los casos el pH con electrodo de vidrio combinado.

Los resultados obtenidos quedan reflejados en la figura 2, donde se ha representado la absorbancia máxima a 280 nm frente al pH de la disolución.

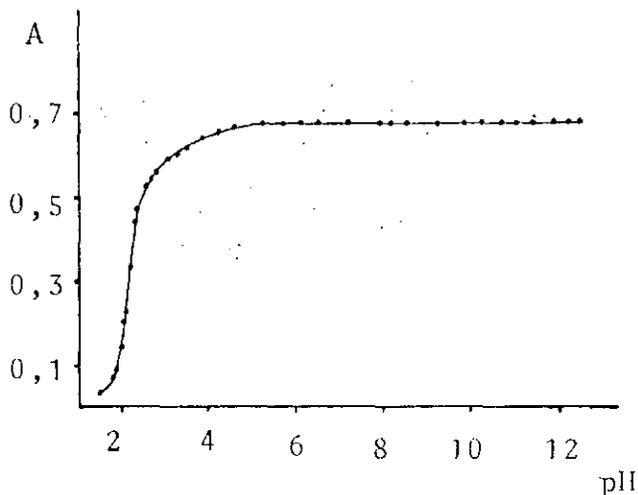


FIGURA 2. Variación de la absorbancia máxima del complejo ATTH-Ce(III) con el pH.

Obsérvese que en las condiciones en que se procede de exceso de agente complejante, a partir de un $\text{pH} \approx 4,5$ se alcanza la máxima absorbancia, la cual permanece constante incluso hasta medios tan alcalinos como los de $\text{pH} 12$.

Es decir, la especie compleja está formada prácticamente en su totalidad a partir de $\text{pH} 4,5$ y es estable en el intervalo de pH estudiado hasta 12.

Es importante resaltar que el espectro de absorción no sufre ningún desplazamiento al variar la acidez del medio a partir de $\text{pH} > 3,5$. Hecho que puede observarse en la figura 3 y apunta ya hacia la formación de una especie única entre el Ce(III) y el ATTH en un amplio intervalo de pH .

Se ha comprobado que los espectros de absorción son idénticos cuando los valores de pH se consiguen por adición cuidadosa de disoluciones diluidas de ClO_4H o NaOH o con ayuda de disoluciones reguladoras, en-

tre ellas la acetato/acético. El empleo de esta última resulta sencillo y fija simultáneamente la fuerza iónica del medio, por lo que se empleó en el resto de las experiencias.

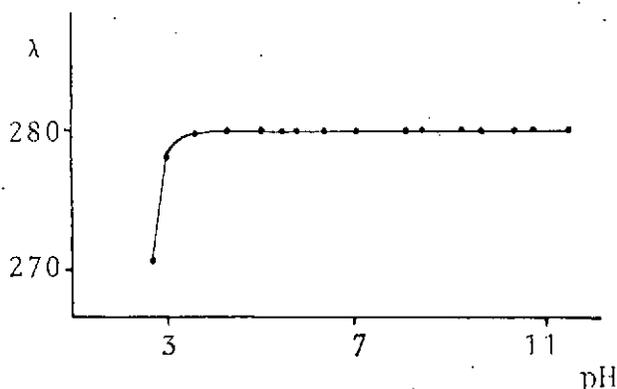


FIGURA 3. Influencia del pH sobre el máximo de absorción del complejo ATTH-Ce(III).

Se ha comprobado experimentalmente que una disolución del complejo a pH 5 no varía su absorbancia a 280 nm ni siquiera en el transcurso de un mes. Tampoco se ve afectado de forma apreciable por la exposición a la acción de la luz intensa, al menos en períodos de tiempo razonables.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACCIONANTES. ESTEQUIOMETRÍA DEL COMPLEJO

Para estudiar la influencia de la concentración del agente complejante o de Ce(III) y de aquí deducir la composición del complejo formado, se prepararon dos series de muestras. En una de ellas, manteniendo constante la concentración del agente complejante $5,2 \cdot 10^{-4}$ M se hizo variar la de Ce(III) fijando un pH 5 por adición de reguladora acetato/acético y midiendo las absorbancias a 280 nm. La figura 4 muestra los resultados obtenidos; es evidente la formación de un solo complejo de estequiometría 1:1. El aumento de la absorbancia que se observa para relaciones molares Ce(III)/ATTH > 1 corresponde a la ligera absorción que presenta el Ce(III) libre a la longitud de onda de medida.

La otra serie de experiencias corresponde a mantener constante la concentración de Ce(III) $5 \cdot 10^{-4}$ M y variar la de ATTH. En la figura 5 se

han representado los resultados mediante el método de la relación molar. De nuevo se evidencia la formación de un solo complejo 1:1.

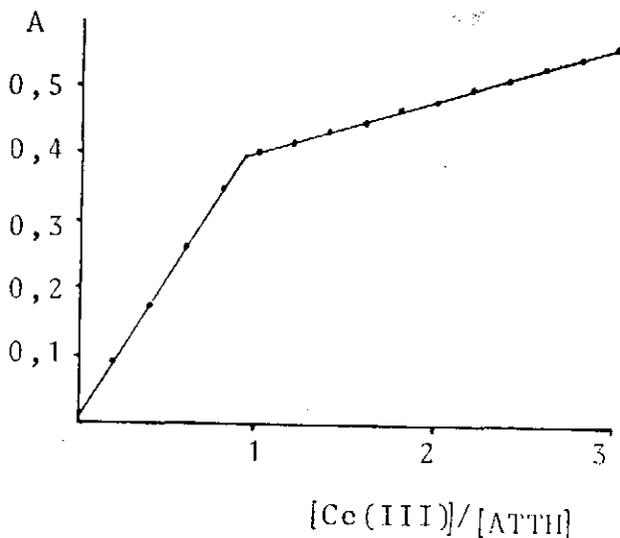


FIGURA 4. Variación de la absorbancia a 280 nm con la relación molar $[Ce(III)] / [ATTH]$.

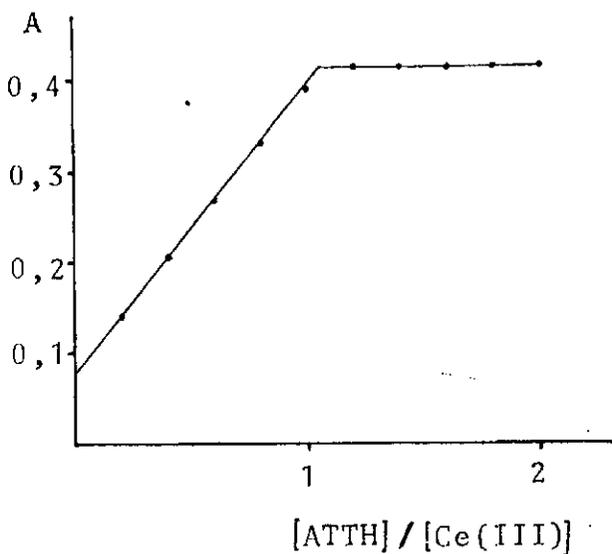


FIGURA 5. Variación de la absorbancia a 280 nm con la relación molar $[ATTH] / [Ce(III)]$.



La aplicación del método de las variaciones continuas conduce a las mismas conclusiones, es decir, a que únicamente se obtiene el quelato 1:1.

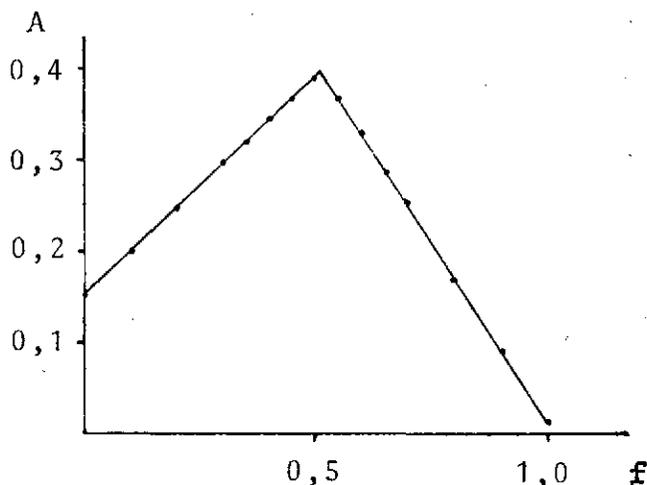


FIGURA 6. Método de las variaciones continuas para el complejo ATTH-Ce(III).
 $C_M + C_L = 10^{-3}$ M.

La estequiometría 1:1 obtenida es interesante y merece una breve consideración, ya que gran parte de los casos reflejados en la bibliografía señalan que el trietilentetraaminohexaacetato forma complejos binucleares con los iones metálicos, mientras que en nuestro caso sólo se observa el mononuclear.

Sin embargo, existen otros casos en la bibliografía similares al del Ce(III). Así, es conocido (9-13) que el Bi(III) forma con el ATTH solamente el complejo 1:1 y que cuando se intenta la formación de especies binucleares forzando la concentración de ion metálico en la disolución, lo único que se consigue es la aparición de productos de hidrólisis del bismuto.

Otra prueba de la existencia de un complejo mononuclear en el caso que nos ocupa, se encuentra en que si a una disolución de ATTH situada a pH 5 mantenido con la reguladora acetato/acético y en presencia de naranja de xilenol, se añade gota a gota disolución diluida de Ce(III), se produce un neto viraje del indicador a una relación estequiométrica 1:1, mientras que si el valorante es Pb(II) el cambio de color se produce en la relación 1:2.

LEY DE BEER

En las condiciones discutidas con anterioridad, esto es, pH de operación 5 obtenido con reguladora acetato/acético y longitud de onda de medida 280 nm, hemos obtenido que existe relación lineal entre la concentración de Ce(III) desde 15 a 150 p.p.m. y la absorbancia medida. En todos los puntos de la recta de calibrado la concentración de ATTH se mantuvo constante en $5 \cdot 10^{-3}$ M. La absorptividad molar calculada para el complejo a 280 nm presenta un valor de $824 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1$.

REPRODUCIBILIDAD DE LAS MEDIDAS. INTERFERENCIAS

Se ha hecho el estudio de la reproducibilidad del método preparando una serie de diez muestras conteniendo 1,97 mg de Ce(III) efectuando su medida a 280 nm bajo la forma del complejo estudiado. La desviación estándar fue $2,79 \cdot 10^{-3}$.

Debido a la zona del espectro en la que se encuentra el máximo de absorción del complejo, la presencia de otros iones metálicos pesados en notable cantidad produce interferencia positiva. La interferencia es muy acusada en el caso de Fe(III), Cu(II), Pd(II), Pt(IV) y Bi (III), por lo que si se pretende la determinación de cerio debe procederse a una previa separación de éste. Los aniones SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- y acetato no interfieren.



BIBLIOGRAFIA

1. FROST, A. E., *Nature*, 178, 322 (1956).
2. PRIBIL, R., y VESELY, V., *Talanta*, 9, 939 (1962); 10, 899 (1963); 11, 1319 (1964); 12, 925 (1965); 13, 1223 (1966).
3. HARJU, L., y RINGBOM, A., *Anal. Chim. Acta*, 49, 205 (1970); 49, 221 (1970).
4. BARA TEMES, S.; BERMEJO MARTÍNEZ, F., y PRIETO BOUZA, A., *Inf. Quim. Anal.*, 26, 255 (1972).
5. KOPANICA, M., y STARA, V., *J. Electroanal. Chem.*, 47, 343 (1973).
6. RUBEL, S., y WOJCIECHOWKI, M., *Anal. Chim. Acta*, 99, 105 (1978); 104, 215 (1979).
7. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y LONGARELA PEÑA, A., *Acta Cient. Compostelana*, 8, 85 (1971); 8, 119 (1971); 8, 145 (1971); 8, 209 (1971).
8. KUNCHEVA, D. S.; NENOVA, P. P., y KARADAKOV, B. P., *Compt. Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, 31, 3, 327 (1978).
9. NAPOLI, A., y PAOLILLO, M., *Ann. Chim. (Roma)*, 69, 613 (1979).
10. HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., y LÓPEZ ERROZ, C., *Anal. Univ. de Murcia XXXIV*, 263 (1980).
11. LYLE, S. J., y RAHMAN, M. O., *Talanta*, 10, 1177 (1963).
12. PRIBIL, R., y VESELY, V., *Talanta*, 18, 395 (1971).
13. YINGST, A., y MARTELL, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6927 (1969).

