

# Formación y extracción de compuestos entre fosfowolframato y colorantes tiazinicos

Determinación espectrofotométrica de fosfatos

# Formation and extraction of compounds tungstophosphate-thiazinic dyestuffs

Spectrophotometric determination of phosphate

POR

C. SANCHEZ-PEDREÑO, M. HERNANDEZ  
CORDOBA, J. A. ORTUÑO y G. M. TUDELA

## RESUMEN

Los aniones fosfato no forman con colorantes básicos compuestos extraíbles. Sin embargo, los fosfowolframatos asociados a ciertos colorantes son extraíbles por disolventes orgánicos. Se determina entre 0,2-10 p p m de fosfato por formación del complejo de asociación iónica fosfowolframato con el colorante tiazínico Azur B. El fosfowolframato-azur B se extrae en benceno/ciclohexanona 1/1 v/v y se mide su absorbancia a 645 nm. Se establecen las condiciones óptimas para la determinación y se examina el efecto de iones extraños. La determinación es altamente selectiva. Se estudia la estequiometría y estructura del complejo de asociación iónica.



## SUMMARY

Phosphate anions don't form with basic dyestuffs extractable compounds. However the tungsto-phosphate associated to several dyestuffs are extracted with organic solvents. Between 0,2-10 ppm of ortho-phosphate is determined *via* formation of the ion-association complex of tungsto-phosphate with the thiazinic dyestuff Azur B. The azur B-tungsto-phosphate is extracted into benzene-cyclohexanone 1/1 v/v and the absorbance in this solvent measured a 645 nm. Optimal conditions for the determination have been established, and the effects of foreign ions have been examined. The determination is highly selective. The stoichiometry and structure of the ion-association complex has been studied.

El análisis de fósforo al estado de anión fosfato se efectúa por varios procedimientos analíticos entre los que destacan su determinación como fosfato magnésico amónico (1), fosfomolibdato amónico o de bases orgánicas (2-3), métodos espectrofotométricos como ácido fosfomolibdico (4), o su producto de reducción azul de molibdeno (5), del complejo amarillo fosfomolibdovanadato (6), entre otros. Existen también algunos procedimientos electroanalíticos (7-8), encontrándose como muy prometedores los basados en el empleo de electrodos selectivos de iones para fosfatos, actualmente en vías de mejoramiento, para conseguir buena selectividad y reproducibilidad (9-10).

Sin embargo, para ciertos análisis de fósforo, principalmente en el campo de los semiconductores, la sensibilidad de la mayoría de los métodos clásicos aludidos no es suficiente. Este hecho condujo a pensar en otras posibilidades, entre ellas la espectrofotometría de absorción atómica (11-12) y la técnica de extracción ya directamente como un fos-

1. KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MECHAM, E. J., y BRUCKENSTEIN, S., *Quantitative Inorganic Analysis*, McMillan (1969), pág. 642.
2. HESLOP, R. B., y PEARSON, E. E., *Anal. Chim. Acta*, 37, 516 (1967).
3. MACDONALD, A. M. G., y RIVERO, A. M., *Anal. Chim. Acta*, 37, 525 (1967).
4. RIEMAN, W., y BEUKENKAMP, J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Parte II, volumen 5, Academic Press, 317 (1961).
5. LUECK, C. H., y BOLTZ, D. F., *Anal. Chem.*, 28, 1168 (1956).
6. ABBOT, D. C.; EMSDEN, G. E., y HARRIS, J. R., *Analyst.*, 88, 814 (1963).
7. SELIG, W., *Mikrochim. Acta*, II, 9 (1976).
8. BIXLER, J. W., y COLWELL, L. F., *Anal. Chim. Acta*, 85, 185 (1976).
9. NANJO, M.; ROHM, T. J., y GUILBAUT, G. G., *Anal. Chim. Acta*, 77, 19 (1975).
10. GUILBAUT, G. G., y NANJO, M., *Anal. Chim. Acta*, 78, 69 (1975).
11. L'VOV, B. V., *Atomic Absorption Spectroscopy*, Butterworths, London (1970), página 28.
12. KIRKBRIGHT, G. F., y MARSHALL, M., *Anal. Chem.*, 45, 1610 (1973).



fopolianión adecuado o, con mayor éxito, la extracción de compuestos de asociación iónica formados con heteropolianiones del fósforo y cationes voluminosos, entre los que destacan colorantes básicos. Estos últimos métodos, que serán los abordados en este trabajo, aúnan el alcanzar alta sensibilidad, semejante a la de los métodos radioquímicos, cuando son aplicables, con la ventaja de gran rapidez y economía de ejecución.

Es un hecho comprobado que el anión fosfato en sus diferentes formas tanto sin como protonadas no forma con cationes voluminosos combinaciones extraíbles en disolventes orgánicos. Sin embargo, si se encuentra como heteropolianión, de volumen molecular mucho mayor, existe la posibilidad de formación de compuestos de asociación iónica con determinados cationes voluminosos.

Entre los aniones formadores de heterofosfatos destacan el molibdato, wolframato y vanadato. Entre ellos el anión molibdato ha sido ya objeto de estudios para su aplicación como fosfomolibdato, de complejos de asociación iónica. Dentro de esta línea se encuentran los trabajos de Babko y col. (13-14), quienes después de revisar varios colorantes en sus formas catiónicas aplican el violeta de cristal para la determinación de fósforo, como fosfomolibdato violeta de cristal; de Ducret y Drouillas (15), que proponen la safranina con el mismo heteropolianión, mientras Itaya (16) hace uso del verde malaquita. Más recientemente, Tsutomu Matsuo y col. (17) estudian la formación del compuesto molibdofosfato-azul de metileno. Con aplicación de la técnica espectrofluorimétrica, Kirkbright y col. (18) proponen la extracción en cloroformo/butanol del complejo fluorescente molibdofosfato-rodamina B, posteriormente sustituida por la butilrodamina B (19).

A la vista de que no hemos encontrado ningún antecedente bibliográfico en que se haya estudiado la formación y extracción de compuestos de asociación iónica entre cationes voluminosos con el heteropolianión fosfowolframato, pese a su gran estabilidad y volumen molecular adecuado, así como la aplicación del mismo desde otros puntos de vista analíticos, emprendimos esta línea de investigación que abarca la for-

13. BABKO, A. K.; SHKARAVSKII, Yu. F., y KULIK, V. I., *Zh. Analit. Khim.*, 21, 196 (1966); *Anal. Abst.*, 14, 6067 (1967).
14. BABKO, A. K.; SHKARAVSKII, Yu. F., y IVASHKOUICH, E. M., *Zh. Analit. Khim.*, 26, 854 (1971); *Anal. Abst.*, 23, 2420 (1972).
15. DUCRET, L., y DROUILLAS, M., *Anal. Chim. Acta*, 21, 87 (1959).
16. ITAYA, K., y UI, M., *Clin. Chim. Acta*, 14, 361 (1966).
17. MATSUO, T.; SHIDA, J., y KURIHARA, W., *Anal. Chim. Acta*, 91 (2), 385 (1977).
18. KIRKBRIGHT, G. F.; NAZAYANASWAMY, R., y WEST, T. S., *Anal. Chem.*, 43, 1435 (1971).
19. DEMINA, L. A.; MAZEPORA, N. N.; AHDANOV, S. I., y PODOL'KAYA, B. L., *Zh. Anal. Khim.*, 32, 1138 (1977); *Anal. Abst.*, 34, 1B 146 (1978).

mación de compuestos fosfowolframato colorantes básicos, la extracción de estos complejos en disolventes orgánicos y su aplicación para la determinación espectrofotométrica de fosfatos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con el empleo del colorante tiazínico Azur B y el extractante ciclohexanona/benceno 1/1, que nos han permitido proponer un nuevo método espectrofotométrico sensible y altamente selectivo para la determinación exacta y precisa de fosfatos.

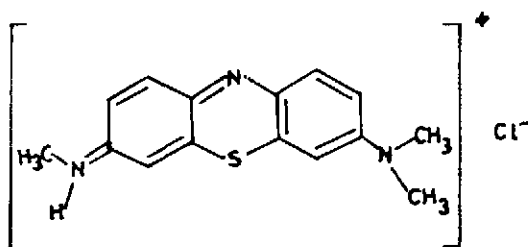
## RESULTADOS Y DISCUSION

Hemos comprobado que al igual que el fosfomolibdato el heteropolianión fosfowolframato puede formar con cationes voluminosos, preferentemente no hidratados, compuestos de asociación iónica neutros, poco solubles en agua pero extraíbles en disolventes orgánicos poco polares. Una primera revisión sobre cationes que cumplieran los requisitos expuestos para la formación de complejos de asociación iónica extraíbles en disolventes poco polares nos conducía al empleo de compuestos orgánicos. Si además se pretendía que los extractos pudieran servir para la determinación espectrofotométrica en el visible de fosfato, era indudable que los compuestos más idóneos debían ser las formas catiónicas de los colorantes.

Después de una extensa búsqueda dentro de los colorantes básicos seleccionamos el grupo de las tiazinas, grupo, por otra parte, de amplia aplicación en el Departamento desde otros puntos de vista, principalmente como fotosensibilizadores e indicadores foto-redox (20-22). De entre las tiazinas se presenta en este trabajo los resultados obtenidos con el Azur B. Este colorante posee una estructura adecuada, pues fácilmente se protona para originar un catión voluminoso asociable al anión fosfowolframato para dar la especie neutra deseada.

20. SIERRA, F.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T.; MARTÍNEZ LOZANO, C., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., *Anal. Quím.*, 72, 538 (1976).
21. SIERRA, F.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T., y MARTÍNEZ LOZANO, C., *Anal. Quím.*, 70, 595 (1974).
22. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T., y OCHOTORENA, J., *Anal. Quím.*, 76, 277 (1980).





La elevada absorptividad molar en el visible del azul B asegura una alta sensibilidad en su aplicación a la determinación espectrofotométrica de fosfato.

Por otra parte, y según mostramos seguidamente con el empleo del azul B, se producen diferencias muy acusadas entre la absorción en la fase orgánica seleccionada, ciclohexanona/benceno 1/1, entre el complejo de asociación iónica fosfowolframato-azul B frente al del colorante con el anión que le acompaña en disolución acuosa.

#### ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Para estudiar el proceso de formación y extracción del compuesto, fosfowolframato-azul B, se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la Parte Experimental, muestras que contenían  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$   $4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M;  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2 N y azul B  $2 \cdot 10^{-4}$  M llevándose a volumen final de 10 ml. La extracción se efectúa con 10 ml de ciclohexanona-benceno 1/1 v/v. Paralelamente se realizaron ensayos en blanco, es decir, muestras preparadas de forma similar pero sin fosfato.

Los espectros de absorción obtenidos con ambas muestras son como los representados en las curvas 1 y 2 de la figura 1. Puede observarse cómo la presencia de fosfato en la fase acuosa produce un considerable aumento en la extracción (curva 2).

El máximo de absorción está situado a 645 nm y difiere muy poco del que presenta el colorante en fase acuosa, es decir, el espectro de absorción de la especie responsable, azul B en forma catiónica, no sufre modificación considerable al pasar del agua al disolvente benceno-ciclohexanona 1/1.

Como es usual en este tipo de compuestos de asociación iónica, las curvas espectrales en fase acuosa del colorante con y sin fosfowolframato resultan idénticas.

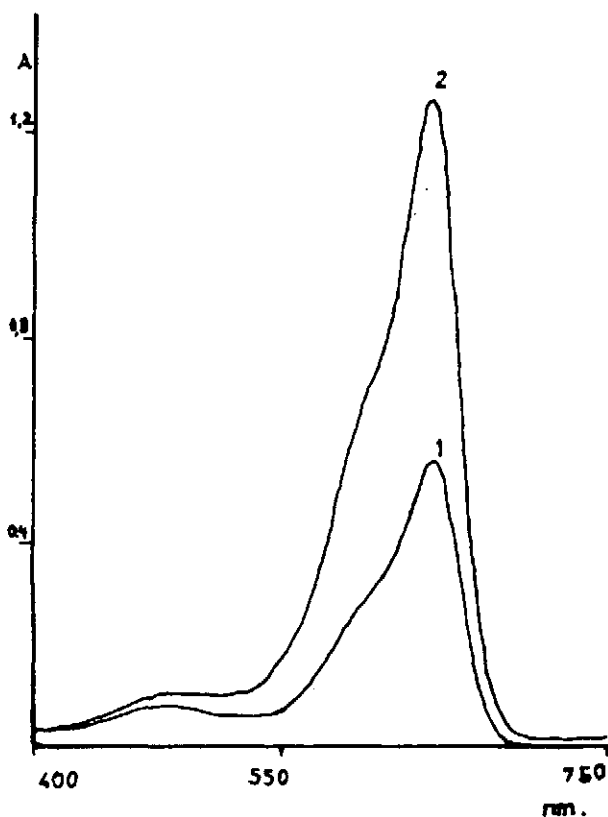


Figura 1. Espectros de absorción de las fases orgánicas benceno/ciclohexana 1/1  
 Curva 1: Azur B  $3 \cdot 10^{-4}$  M,  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2 N  
 Curva 2: Azur B  $3 \cdot 10^{-4}$  M,  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2 N y  $10^{-4}$  M en  $\text{PO}_4^{3-}$

#### EFEECTO DE LA ACIDEZ

La influencia de la acidez del medio sobre la formación y extracción del fosfowolframato-azur B se ha estudiado por extracción en benceno/ciclohexanona de muestras que en disolución acuosa son  $3 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ;  $10^{-2}$  M en  $\text{WO}_4^{2-}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M en azul B y en las que se hace variar la concentración en sulfúrico desde 0,01 a 0,5 N. Las absorbancias se miden a 645 nm. La figura 2 señala que la máxima extracción se obtiene en medio 0,02 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , disminuyendo muy rápidamente al hacerlo la acidez (este hecho coincide con el paso de color azul a violeta de la fase orgánica, visualmente apreciable) también hay disminución, aunque mucho más gradual, en la extracción del compuesto al aumentar la acidez.

De acuerdo con los resultados presentados, la mayor sensibilidad del procedimiento espectrofotométrico se produce en medio 0,02 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; en estas condiciones procedemos en la determinación de fosfato a las concentraciones menores del método 0,2-1 p.p.m. Para concentraciones superiores se opera en medio 0,2 N que suministra sensibilidad suficiente y tiene la ventaja por una parte de que una pequeña variación en el ajuste de la acidez es poco acusable y por otra de que en estos medios más ácidos el blanco se extrae muy poco.

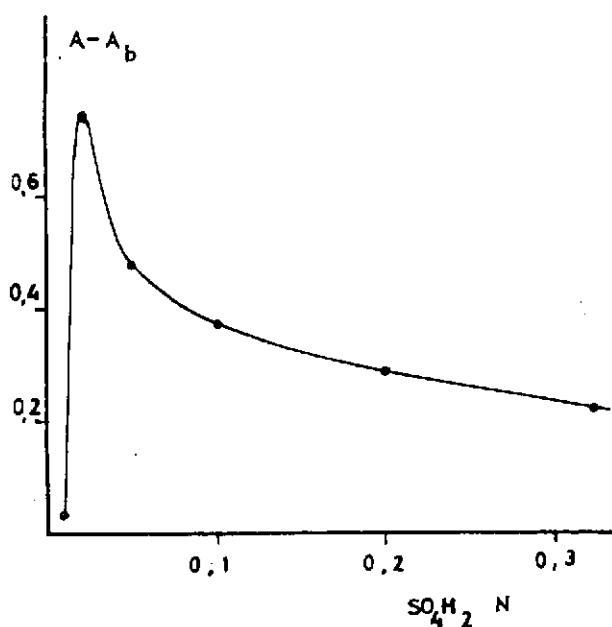


Figura 2. Influencia de la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en la extracción en benceno/ciclohexanona del fosfowolframato-azur B

#### INFLUENCIA DEL EXTRACTANTE

Como ya hemos apuntado, las mezclas ciclohexanona-benceno resultaron muy adecuadas como extractantes del complejo fosfowolframato-azur B. Para estudiar la proporción idónea de ciclohexanona en la mezcla se realizaron las experiencias que seguidamente se exponen, en las que partiendo de benceno sólo se fue aumentando la proporción de ciclohexanona.

La fase acuosa, 10 ml, presenta siempre la siguiente composición: azur B  $2 \cdot 10^{-4}$  M, sulfúrico 0,2 N,  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M y  $\text{PO}_4^{3-}$   $5 \cdot 10^{-5}$  M. Se ob-

servó que en benceno solo no se extrae nada de la disolución anterior. La gráfica 3 muestra la influencia del porcentaje creciente de ciclohexanona en la extracción. En ordenadas se han representado las diferencias de absorbancias de los extractos orgánicos de muestras en presencia y ausencia de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

A la vista de los resultados obtenidos que muestra la gráfica, en lo sucesivo se emplea la mezcla benceno-ciclohexanona V/V 1/1.

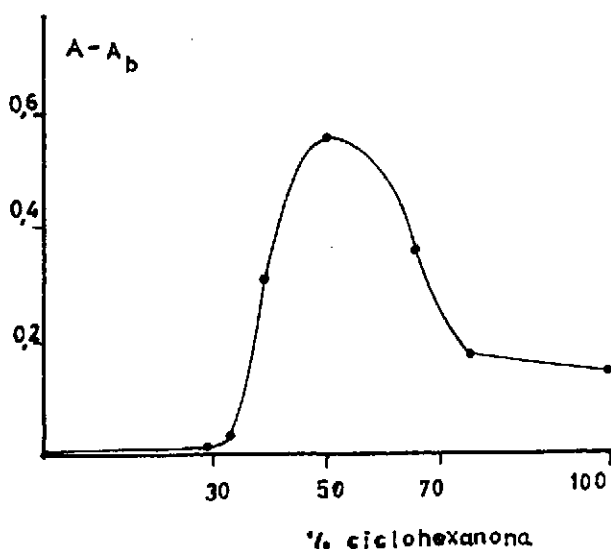


Figura 3. Influencia de la relación ciclohexanona/benceno en la extracción del fosfowolframato-azur B

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{WO}_4^{2-}$ Y DE AZUR B. NATURALEZA DEL COMPLEJO DE ASOCIACIÓN IÓNICA

Por lo que respecta a la concentración de  $\text{WO}_4^{2-}$  y de acuerdo con trabajos de otros investigadores que para asegurar la formación cuantita-



tiva de heteropoliácidos emplean un gran exceso de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^{1-}$ , etc. respecto a la de  $\text{PO}_4^{3-}$  (23) se utilizó una concentración bastante alta de  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M que representa según los distintos casos relaciones molares comprendidas entre 100-1.000. Una concentración de  $\text{WO}_4^{2-}$  excesivamente alta no es conveniente, ya que el wolframato de azul B no es muy soluble, provocando la aparición de precipitados azules indeseables desde el punto de vista analítico de determinación de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Para conocer la estequiometría, por lo que respecta al colorante respecto del anión fosfowolframato, se siguió el método de la relación molar con aplicación de las condiciones óptimas de acidez, concentración de wolframato y tiempo de formación y separación de fases que se recomiendan en el procedimiento. Encontrándose una relación de combinación de 3 moles de azul B por 1 mol de fosfowolframato, para el compuesto de asociación iónica. Este hecho está de acuerdo con datos obtenidos por Kirkbright y colaboradores (18), que para un compuesto de asociación iónica entre  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  y rodamina B, fluorescente, encuentran la misma estequiometría.

A fines prácticos de la espectrofotometría hemos comprobado que una relación molar [azul B]/[fosfowolframato] de 5/1 es aconsejable para asegurar la formación y extracción del complejo de asociación iónica de forma conveniente. Un gran exceso de colorantes provoca también la formación del precipitado de  $\text{WO}_4(\text{Azur B})_2$ , antes señalado.

De acuerdo con lo que se acaba de exponer y con datos suministrados en la bibliografía sobre la composición de heteropoliácidos, en condiciones similares a las utilizadas aquí, el compuesto de asociación iónica formado (fosfowolframato<sup>3-</sup>).  $(\text{Az B}^+)_3$  corresponde al compuesto  $\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{H}_4 (\text{Az B})_3$ .

#### TIEMPO DE FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DEL COMPUESTO EXTRAÍDO

Se ha comprobado que el orden de adición de los reactivos para la formación del compuesto fosfowolframato-azul B debe ser el adecuado para formar primeramente el heteropolianión y seguidamente adición del colorante para originar el compuesto de asociación iónica; debe dejarse unos diez minutos antes de la adición del disolvente orgánico con el fin de asegurar la formación completa del heteropolianión. Seguidamente se añade el extractante, se agita 5 minutos y se dejan separar las fases durante otros 5 minutos. Se centrifuga la fase orgánica y se mide su absorbancia.

23. WADELIN, C., y MELLON, M. G., *Anal. Chem.*, 25, 11 (1953).

La estabilidad del compuesto fosfowolframato-azur B extraído en la mezcla benceno-ciclohexanona se ha estudiado en los dos medios ácidos utilizados 0,02 N y 0,2 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Se ha comprobado que en ambos medios el compuesto extraído es estable, manteniéndose constante durante varias horas la diferencia de las absorbancias entre la muestra que contiene  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  frente a la de referencia, preparada de forma idéntica pero sin este anión.

Hay que advertir que cuando se emplean concentraciones mayores de azul B, muestras que contienen de 2-10 p p m de  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ , los blancos, así como las muestras con niveles inferiores de  $\text{PO}_4^{3-}$ , en ocasiones precipitan dando un compuesto azul gelatinoso al añadir la fase orgánica que atribuimos a un wolframato de azul B, este hecho sucede más frecuentemente a partir de medios superiores a una acidez 0,2 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . La centrifugación de la fase orgánica y separación del precipitado permite proseguir con la determinación de  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  siguiendo el procedimiento recomendado.

#### *Porcentaje de extracción*

El porcentaje de extracción calculado a través de dos extracciones sucesivas en ciclohexanona/benceno es del 84,1 % (valor medio).

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{PO}_4^{3-}$

De los estudios verificados en los apartados anteriores el procedimiento recomendado para la determinación de fosfato como fosfowolframato azul B en medio sulfúrico 0,2 N.  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M, azul B  $4 \cdot 10^{-4}$  M y concentración de fosfato comprendida entre 1-10 p p m. Los volúmenes de fase acuosa y extractante ciclohexanona-benceno 1/1 son de 10 ml, es decir, relación  $\text{H}_2\text{O}$ /extractante 1/1. Con aplicación del procedimiento descrito en la Parte Experimental se cumple la ley de Beer en el intervalo señalado, es decir, para contenidos en  $\text{PO}_4^{3-}$  de 1 a 10 p p m en la fase acuosa. Las medidas se toman a 645 nm.

La gráfica 4 representa los resultados obtenidos. El valor de la absorbividad molar es 8.042 litros.  $\text{mol}^{-1}$ .  $\text{cm}^{-1}$ .

El intervalo óptimo de concentración con aplicación del gráfico de Ringbom se sitúa entre 3 y 10 p p m.

Para tratar de ampliar la sensibilidad del método se pensó en emplear el medio 0,02 N en sulfúrico, acidez a la que ya se mostró que era muy alta la extracción del compuesto. En efecto, operando en este medio es posible la determinación de fosfato desde 0,2-2 p p m. Las condiciones ahora son 10 ml de fase acuosa en la que el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  queda 0,02 N,

azur B  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M,  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M, el volumen de extractante es también 10 ml.

La gráfica 5 muestra los resultados obtenidos al representar absorbancias frente a concentración de fosfato referida a la fase acuosa. Si bien como puede observarse no se cumple la ley de Beer en todo este intervalo, se puede calcular para fines analítico-prácticos una absortividad molar media. Así de la fig. 5 se calcula entre 0,2 y 1,5 ppm  $\epsilon = 11.510$  y entre 1,5 y 2,0 ppm  $68.750 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Resultados similares obtuvieron Ducret y Drouillas (15) en el método que proponen para determinación de fosfato como fosfomolibdato de safranina.

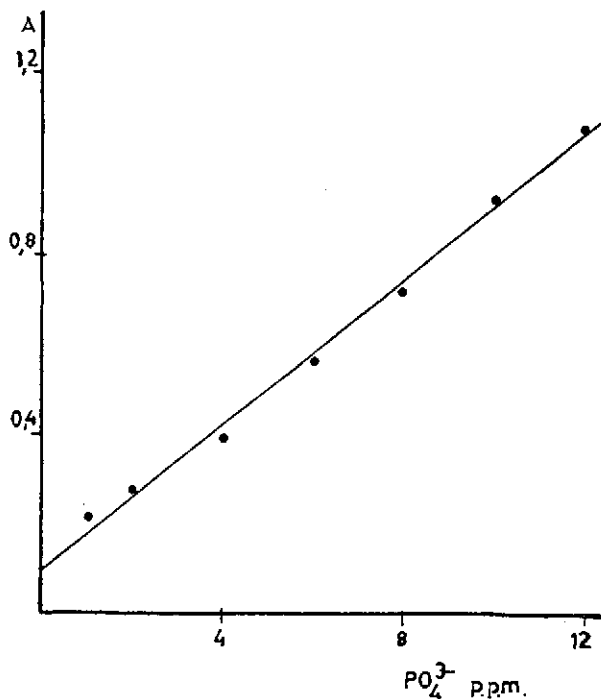


Figura 4. Influencia de la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Medio 0,2 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Extracto en benceno/ciclohexanona del fosfowolframato-azur B

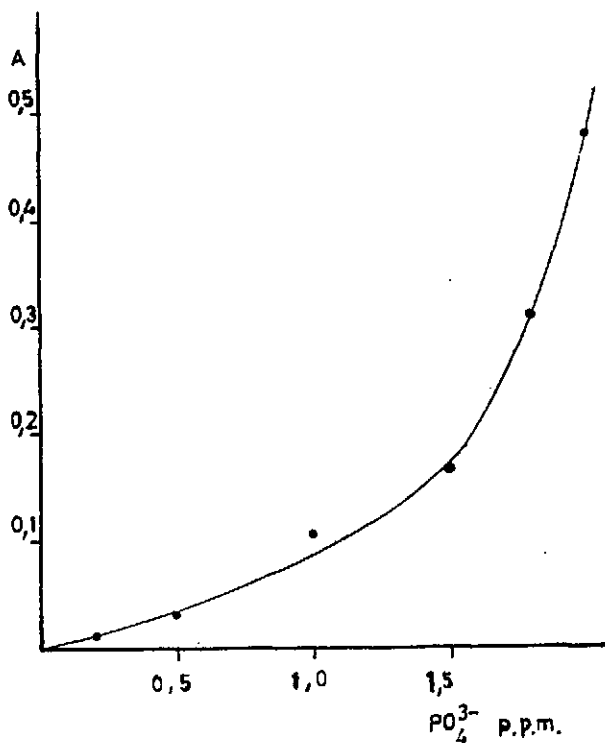


Figura 5. Curva de calibrado para la determinación de  $\text{PO}_4^{3-}$  en medio 0,02 N en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  del extracto en benceno/ciclohexanona del fosfowolframato-azur B

#### PRECISIÓN Y EXACTITUD DEL MÉTODO

Para conocer la precisión y exactitud del método propuesto para fosfato se ha preparado una serie de 6 experiencias conteniendo todas ellas 6 p.p.m. de  $\text{PO}_4\text{H}_2^{1-}$ . Siguiendo el procedimiento experimental recomendado y con los resultados obtenidos se ha evaluado la precisión y exactitud del método haciendo uso de los cálculos estadísticos pertinentes.

El método propuesto es correcto y no presenta error sistemático como lo marcan los valores calculados para  $t_{\text{exp}}$  y  $t'_{\text{exp}}$  que resultan inferiores a los tabulados a la probabilidad del 95 %, siendo el error del método de  $\pm 4,0 \%$ .

## INTERFERENCIAS

Para el estudio de posibles iones interferentes se prepararon series de muestras de 10 ml de fase acuosa cuya composición constante era  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2 N; azul B  $2 \cdot 10^{-4}$  M; wolframato sódico  $10^{-2}$  M y  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$   $6 \cdot 10^{-5}$  M y cantidades variables y crecientes de distintos aniones aportados como sales sódicas o potásicas.

Las muestras se extrajeron con 10 ml de benceno-ciclohexanona 1/1 siguiendo el procedimiento experimental recomendado y midiendo las absorbancias a 645 nm. Se consideró interferente un anión a la concentración introducida cuando producía modificación apreciable de la absorbancia respecto a la de la muestra que no contiene dicho anión.

No interfieren  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  al menos para relaciones molares anión/ $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  1000/1. Interfieren  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ , así como oxidantes potentes que en el medio ácido utilizado actúen sobre el azul B. En este último caso se les elimina previamente con reductores previos convenientes.

## PARTE EXPERIMENTAL

## APARATOS Y MATERIAL UTILIZADOS

Para las medidas de absorbancia y registro de las curvas espectrales se emplearon los espectrofotómetros Beckman DBGT con registrador acoplado de la misma firma, Beckman DK 2A y Pye Unicam SP-8-100 indistintamente. Las cubetas fueron siempre de 1 cm de camino óptico.

El control de pH, cuando fue preciso, se llevó a cabo en un potenciómetro digital Radiometer PHM-63.

Material de uso corriente en el laboratorio, entre éste, embudos de decantación de 50 ml, con tapón perfectamente ajustable.

## DISOLUCIONES EMPLEADAS

*Disolución de fosfato  $2 \cdot 10^{-3}$  M*

Se prepara por pesada de 0,0680 g de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  (Calidad Reactivo) desecado que se disuelve en 250 ml de agua bidestilada en matraz aforado. Disoluciones más diluidas se obtienen por diluciones convenientes y exactas en matraz aforado.

*Disolución de wolframato sódico 0,1 M*

Se obtiene por pesada de 8,24 g de  $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que se disuelven en 250 ml de agua bidestilada en matraz aforado.

*Disolución  $10^{-3}$  M de azur B (\*)*

Preparada por pesada de 0,0612 g de azur B que se disuelve con agua bidestilada en matraz de 200 ml.

*Disoluciones de ácido sulfúrico de distintas concentraciones.*

*Disoluciones 0,1 M de diferentes sales sódicas o potásicas, para el estudio de las interferencias.*

**PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FOSFATO CON AZUR B**

Muestras de  $\text{PO}_4^{3-}$  comprendidas entre 0,2 a 10 p.p.m. pueden ser determinadas espectrofotométricamente con Azur B siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

En embudos de decantación perfectamente secos se sitúan (medidos con microbureta) volúmenes variables y convenientes de  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  de concentración conocida, de forma que al diluir a 10,0 ml la concentración de  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  quede comprendida en el intervalo señalado. Se le añaden 1 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ , 1 ml de  $\text{WO}_4\text{Na}_2$  0,1 M y 4 ml de Azur B  $10^{-3}$  M. Se agita suavemente para homogeneizar la disolución y se deja reposar durante 10 minutos. A continuación se adicionan 10 ml de una mezcla benceno-ciclohexanona V/V 1/1. Se agita durante 5 minutos y se deja reposar otros 5 minutos para lograr la separación de las fases.

La fase orgánica se centrifuga y se mide a 645 nm usando como referencia una disolución sometida al mismo tratamiento pero sin  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ . Con los datos obtenidos se construye la recta de calibrado. En muestras desconocidas se opera de forma similar.

Para muestras más diluidas (0,2-1 p.p.m. de  $\text{PO}_4^{3-}$ ), se procede de igual forma pero las concentraciones son  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M en azur B;  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,02 N;  $\text{WO}_4^{2-}$   $10^{-2}$  M, el volumen de fase acuosa y de extractante son también 10 ml de cada una de ellas.

(\*) 3-dimetilamino-7-metilamino-5-fenotiazina.

TABLA 1

RESULTADOS ESTADÍSTICOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE FOSFATO CON AZUR B USANDO MEZCLA BENCENO/CICLOHEXANONA 1/1 COMO EXTRACTANTE

$\text{PO}_4^{3-}$ puesto (p. p. m.) ... ..	6,00
Valor medio encontrado ... ..	5,835
Desviación típica ... ..	0,227
Desviación típica media o error típico ...	0,0927
Límites de confianza ... ..	$5,835 \pm 0,238$
Error relativo % ... ..	$\pm 4,0$
$t_{exp}$ ... ..	0,727
$t'_{exp}$ ... ..	1,78

De los resultados obtenidos se deduce que el procedimiento analítico es correcto, ya que  $t_{exp}$  resulta inferior al valor tabulado 2,57 para  $n-1 = 5$  al nivel de significación del 5 %. Además el procedimiento no presenta errores sistemáticos, pues  $t'_{exp}$  es también inferior a 2,57 valor tabulado.

## BIBLIOGRAFIA

1. KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MECHAM, E. J., y BRUCKENSTEIN, S., *Quantitative Inorganic Analysis*, McMillan (1969), pág. 642.
2. HESLOP, R. B., y PEARSON, E. E., *Anal. Chim. Acta*, 37, 516 (1967).
3. MACDONALD, A. M. G., y RIVERO, A. M., *Anal. Chim. Acta*, 37, 525 (1967).
4. RIEMAN, W., y BEUKENKAMP, J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Parte II, volumen 5, Academic Press, 317 (1961).
5. LUECK, C. H., y BOLTZ, D. F., *Anal. Chem.*, 28, 1168 (1956).
6. ABBOT, D. C.; EMSDEN, G. E., y HARRIS, J. R., *Analyst.*, 88, 814 (1963).
7. SELIG, W., *Mikrochim. Acta*, II, 9 (1976).
8. BIXLER, J. W., y COLWELL, L. F., *Anal. Chim. Acta*, 85, 185 (1976).
9. NANJO, M.; ROHM, T. J., y GUILBAUT, G. G., *Anal. Chim. Acta*, 77, 19 (1975).
10. GUILBAUT, G. G., y NANJO, M., *Anal. Chim. Acta*, 78, 69 (1975).
11. L'VOV, B. V., *Atomic Absorption Spectroscopy*, Butterworths, London (1970), página 28.
12. KIRKBRIGHT, G. F., y MARSHALL, M., *Anal. Chem.*, 45, 1610 (1973).
13. BABKO, A. K.; SHKARAVSKII, YU. F., y KULIK, V. I., *Zh. Analit. Khim.*, 21, 196 (1966); *Anal. Abst.*, 14, 6067 (1967).
14. BABKO, A. K.; SHKARAVSKII, YU. F., y IVASHKOUICH, E. M., *Zh. Analit. Khim.*, 26, 854 (1971); *Anal. Abst.*, 23, 2420 (1972).
15. DUCRET, L., y DROUILLAS, M., *Anal. Chim. Acta*, 21, 87 (1959).
16. ITAYA, K., y UI, M., *Clin. Chim. Acta*, 14, 361 (1966).
17. MATSUO, T.; SHIDA, J., y KURIHARA, W., *Anal. Chim. Acta*, 91 (2), 385 (1977).
18. KIRKBRIGHT, G. F.; NAZAYANASWAMY, R., y WEST, T. S., *Anal. Chem.*, 43, 1435 (1971).
19. DEMINA, L. A.; MAZEPORA, N. N.; AHDANOV, S. I., y PODOL'KAYA, B. L., *Zh. Anal. Khim.*, 32, 1138 (1977); *Anal. Abst.*, 34, 1B 146 (1978).
20. SIERRA, F.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T.; MARTÍNEZ LOZANO, C., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., *Anal. Quím.*, 72, 538 (1976).
21. SIERRA, F.; SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T., y MARTÍNEZ LOZANO, C., *Anal. Quím.*, 70, 595 (1974).
22. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; PÉREZ RUIZ, T., y OCHOTORENA, J., *Anal. Quím.*, 76, 277 (1980).
23. WADELIN, C., y MELLON, M. G., *Anal. Chem.*, 25, 11 (1953).