

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO COM DIOXIMA DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

RIVALDO ALVES RODRIGUES

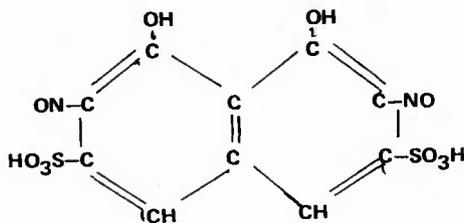
Prof. Assistente do Dep. de Química da UFRPE.

A coloração azul produzida pela reação de complexação do ion cobalto (II) com dioxima do ácido cromotrópico, em soluções amoniacaais de cobalto, pode ser usada para a determinação seletiva de cobalto. Os melhores resultados foram obtidos quando se adicionou em balões aferidos para 50 ml alíquotas de solução $1,07 \times 10^{-4}$ M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,5 ml de solução 2,4 M de NH_3 , 10 ml de solução $1,41 \times 10^{-3}$ M de dioxima do ácido cromotrópico, água destilada para completar o volume e leituras espectrofotométricas no comprimento de onda de 560 nm contra a solução amoniacal do reagente. O sistema obedece a Lei de Lambert-Beer num intervalo de concentração de 0,254 a 2,794 μg de Co^{+2} /ml. O erro relativo é aproximadamente 0,70% e o coeficiente de absorvidade molar é em torno de $1,74 \times 10^4$. Interferem na proporção de 1:1 (1 μg do ion Co^{+2} : 1 μg do ion interferente) Cu^{+2} e Ni^{+2} ; 1:10 Mg^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} e Bi^{+3} ; 1:25 Ca^{+2} , Sr^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} ; 1:50 Ba^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Pd^{+2} e Hg^{+2} . Dentre os elementos estudados, o cobre e o níquel presentes são os que mais influenciam contudo, quando a razão foi reduzida para 1:25, nenhuma influência foi observada com a determinação de cobalto na presença de solução 0,002 M de KCN.

INTRODUÇÃO

O ácido cromotrópico, $(\text{OH})_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, é o ácido 1-8-dihidroxinaftaleno-3-6-dissulfônico e forma com o nitrato de sódio dois derivados dinitrosos³ ácido monitroso cromotrópico e o ácido dinitroso cromotrópico.

O derivado dinitroso, também chamado de dioxima do ácido cromotrópico, é o ácido 2-7-dinitroso-1-8-dihidroxinaftaleno-3-6-dissulfônico. cuja fórmula estrutural é indicada abaixo,



tem sido muito pouco utilizado como um reagente analítico e foi somente empregado por DATTA² como indicador na determinação complexométrica de Tório com EDTA e também na determinação espectrofotométrica desse mesmo elemento.

A solução amarela-marron do reagente dioxima do ácido cromotrópico produz com soluções amoniacaís de cobalto (II) um complexo de coloração azul⁶.

MATERIAL E MÉTODOS

Aparelhagem utilizada

Espectrofotômetro-Espectromonn, modelo 204 ultravioleta-visível (Hungria);
 Aparelho medidor de pH Metronic;
 Células de vidro de 1 cm de luz;

Reagentes e soluções

Cloreto de cobalto, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck; a solução estoque contendo $1.016 \mu\text{g Co}^{+2}/\text{ml}$ foi padronizada pelo método do EDTA⁸, usando-se como indicador Murexida:

Amônia, NH_3 , $d = 0,910$, p.a., Reagen: solução 1:5

Ácido acético glacial, CH_3COOH , p.a., 99,7%, Reagen: solução 5 M;

Sal dissódico do ácido cromotrópico, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck, PM = 400,30;

Piperidina, $C_5H_{11}N$, PM = 85,115, p.a., Merck;

Nitrito de sódio, crist., $NaNO_2$, p.a., A.C.S., E cibra;

Dioxima do ácido cromotrópico. A solução estoque do reagente na concentração de 0,0141 M foi preparada de acordo com WELCHER⁹: dissolveu-se 5,644 g do sal dissódico do ácido cromotrópico em 150 ml de água e 25 ml de ácido acético 5 M, aquecendo-se até próximo à ebulição; a seguir, esfriou-se a 15°C e acrescentou-se, vagarosamente, 2,5 g de nitrito de sódio, mantendo-se a temperatura de 10-15°C; após um repouso de 5 minutos, acrescentou-se 25 ml de piperidina, completando-se o volume a 1 litro. Para uso, transferiu-se 10 ml desta solução para um balão de 100 ml e completou-se o volume com água.

Espectro de absorção

No gráfico 1, a solução amarela-marron da dioxima do ácido cromotrópico apresenta um pico de absorção máxima, contra a água, a 460 nm (curva 1). A solução do complexo cobalto-dioxima do ácido cromotrópico apresenta em meio amoniacal um pico de absorção máxima a 560 nm, contra a água (curva 2) e contra o reagente (curva 3).

A dioxima do ácido cromotrópico é um reagente adequado para a determinação espectrofotométrica de cobalto porque a diferença entre os picos de absorção máxima do reagente e do complexo é igual a $100nm^5$, e o reagente absorve muito pouco no comprimento de onda de 560 nm, contribuindo para reduzir o erro da determinação.

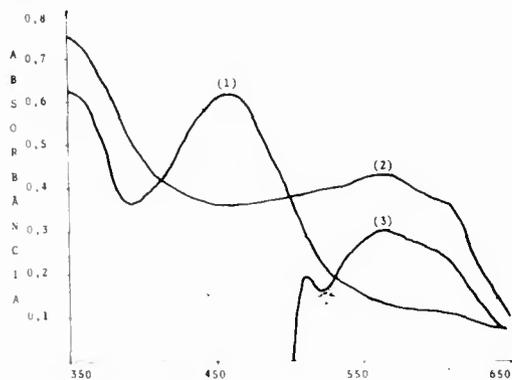


Gráfico 1 Espectro de absorção: (1) reagente dioxima de ácido cromotrópico x água; (2) complexo cobalto-dioxima de ácido cromotrópico x água; (3) complexo cobalto dioxima de ácido cromotrópico x reagente

Condições experimentais

Com o objetivo de se obter uma absorvância máxima do complexo cobalto-dioxima do ácido cromotrópico foram desenvolvidas condições experimentais que mais favorecessem a reação.

A reação atinge mais rapidamente o estado de equilíbrio quando se mantém, após a diluição final, os reagentes nas seguintes concentrações: NH_3 0,175 M e dioxima do ácido cromotrópico $28,20 \times 10^{-5}$ M. As leituras espectrofotométricas a 560 nm do complexo contra o reagente podem ser efetuadas imediatamente após a mistura e diluição final dos reagentes, tornando o método bastante rápido.

O tempo em que se deve efetuar as leituras pode ser prolongado porque verificou-se que, após transcorrido o tempo de 2 horas entre a mistura dos reagentes e a leitura, não ocorreu nenhuma alteração na absorvância, demonstrando que o complexo é bastante estável. A reação deve ser realizada na temperatura ambiente. A ordem de adição dos reagentes não influi na formação do complexo.

Curva de calibração

Em balões volumétricos aferidos para 50 ml adicionou-se a alíquotas de solução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contendo 25,4 ug de Co^{+2} /ml, 3,5 ml de solução de NH_3 2,4 M e 10 ml de solução de dioxima do ácido cromotrópico 0,00141 M e água destilada para completar o volume. As leituras espectrofotométricas foram efetuadas a 560 nm contra um branco preparado nas mesmas condições mas que não continha solução de Co^{+2} . A curva de calibração foi construída com onze pontos, situados equidistantemente, e cada ponto foi repetido sete vezes.

Tabela 1 Variação da absorvância do complexo cobalto-dioxima de ácido cromotrópico em função da concentração de Cobalto (II)

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE Co^{+2} ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	DETERMINAÇÕES (Absorvâncias)							\bar{x}
		1	2	3	4	5	6	7	
1	0.254	0.080	0.075	0.075	0.080	0.085	0.085	0.080	0.080
2	0.508	0.145	0.145	0.155	0.165	0.162	0.162	0.158	0.156
3	0.762	0.215	0.215	0.227	0.245	0.232	0.226	0.224	0.226
4	1.016	0.288	0.287	0.308	0.315	0.305	0.303	0.297	0.300
5	1.270	0.382	0.370	0.392	0.390	0.375	0.380	0.375	0.380
6	1.524	0.442	0.443	0.465	0.462	0.452	0.455	0.452	0.453
7	1.778	0.520	0.515	0.532	0.542	0.520	0.525	0.525	0.526
8	2.302	0.592	0.590	0.600	0.613	0.595	0.608	0.592	0.598
9	2.286	0.690	0.667	0.672	0.678	0.655	0.665	0.670	0.671
10	2.540	0.750	0.730	0.735	0.745	0.735	0.732	0.735	0.737
11	2.794	0.810	0.800	0.805	0.810	0.800	0.790	0.810	0.804

Tratamento estatístico⁴

Antes de se calcular a média aritmética para cada ponto, a partir dos valores de absorvâncias, os testes Q e T foram aplicados a fim de eliminar algum resultado duvidoso ou afastado.

Tabela 2 – Aplicação do teste Q

$\mu\text{g de Co}^{+2}/\text{ml}$	ABSORVÂNCIAS	$R = X_n - X_1$	Q_1	Q_7	Q_{tabelado}
0,254	0,080	0,010	0,500	0,500	0,507
0,508	0,158	0,020	0,500	0,150	0,507
0,762	0,224	0,030	0,300	0,433	0,507
1,016	0,297	0,028	0,036	0,250	0,507
1,270	0,375	0,022	0,217	0,364	0,507
1,524	0,452	0,023	0,043	0,130	0,507
1,778	0,525	0,027	0,185	0,370	0,507
2,302	0,592	0,023	0,087	0,217	0,507
2,286	0,670	0,035	0,286	0,343	0,507
2,540	0,735	0,020	0,100	0,250	0,507
2,794	0,810	0,020	0,500	0,050	0,507

Tabela 3 – Aplicação do teste T

$\mu\text{g de Co}^{+2}/\text{ml}$	ABSORVÂNCIAS	S_1	T_1	T_7	T_{tabelado}
0,254	0,080	0,00377	1,326	1,326	2,093
0,508	0,156	0,00845	1,301	1,065	2,093
0,762	0,226	0,00957	1,149	1,984	2,093
1,016	0,300	0,00790	1,634	1,894	2,093
1,270	0,380	0,00733	1,364	1,637	2,093
1,524	0,453	0,00804	1,368	1,492	2,093
1,778	0,526	0,00837	1,314	1,911	2,093
2,302	0,598	0,00825	0,950	1,818	2,093
2,286	0,671	0,01014	0,591	1,873	2,093
2,540	0,737	0,00672	1,041	1,934	2,093
2,794	0,804	0,00486	0,823	1,255	2,093

Concluiu-se que os valores médios calculados não estavam distorcidos por erros grosseiros.

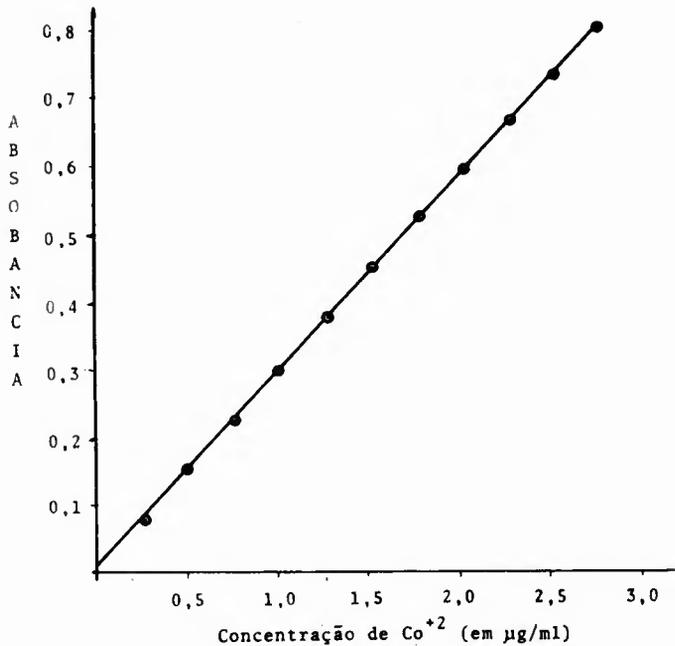


Gráfico 2 - Curva de calibração com base nos valores médios

Tabela 4 - Desvio padrão relativo, intervalo de confiança e erro relativo

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE Co^{+2} ($\mu\text{g/ml}$)	DESVIO PADRÃO RELATIVO	INTERVALO DE CONFIANÇA ($L_{1,2}$) ($\mu\text{g de Co}^{+2}/\text{ml}$)		ERRO RELATIVO
			SUPERIOR	INFERIOR	
1	0,254	7,69%	0,257	0,251	1,30%
2	0,508	4,72%	0,515	0,501	1,30%
3	0,762	4,86%	0,772	0,752	1,30%
4	1,016	3,44%	1,025	1,007	0,90%
5	1,270	2,12%	1,277	1,263	0,57%
6	1,524	1,90%	1,532	1,516	0,50%
7	1,778	1,91%	1,787	1,760	0,50%
8	2,032	1,43%	2,040	2,024	0,37%
9	2,286	1,92%	2,298	2,274	0,50%
10	2,540	0,98%	2,547	2,533	0,26%
11	2,794	0,75%	2,801	2,787	0,24%

Os dados da tabela 4, mostram que o desvio padrão, o intervalo de confiança e o erro relativo foram calculados, para cada ponto da curva de calibração, com base nos valores de concentração que correspondem aos valores médios de absorvância.

O erro relativo, para cada ponto, foi calculado a partir do intervalo de confiança. O erro relativo médio, obtido pela média aritmética dos erros relativos dos pontos, foi de 0,70%.

O coeficiente de absorvidade molar, critério utilizado para se avaliar a sensibilidade¹, calculado a partir da curva de calibração do gráfico 2, foi $1,74 \times 10^4$.

Com o objetivo de se eliminar o caráter subjetivo na construção da curva de calibração, empregou-se o critério matemático da regressão linear.

Tabela 5 - Tratamento estatístico dos pontos da curva de calibração pelo método da regressão linear

PONTOS	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$	Y_i	$y_i - Y_i$	$(y_i - Y_i)^2$
1	0,254	0,080	0,064516	0,020320	0,060	0,020	0,000004
2	0,508	0,156	0,258064	0,079248	0,137	0,019	0,000361
3	0,762	0,226	0,580644	0,172212	0,213	0,013	0,000169
4	1,016	0,300	1,032256	0,304800	0,290	0,010	0,000100
5	1,270	0,380	1,612900	0,482600	0,366	0,014	0,000196
6	1,524	0,453	2,322576	0,690372	0,443	0,010	0,000100
7	1,778	0,526	3,161284	0,935228	0,519	0,007	0,000049
8	2,032	0,598	4,129024	1,215136	0,596	0,002	0,000004
9	2,286	0,671	5,225796	1,533906	0,672	0,001	0,000001
10	2,540	0,737	6,451600	1,871980	0,749	0,012	0,000144
11	2,794	0,804	7,806436	2,246376	0,825	0,021	0,000441
	16,764	4,931	32,645096	9,552178			0,001569

O coeficiente de regressão linear de Y sobre X foi de $b = 0,301$ e coeficiente de interseção da linha de regressão foi de $a = -0,016$. A equação da linha reta $y = b \cdot x + a$, toma a seguinte forma: $Y_i = 0,301 x_i - 0,016$. A estimativa do desvio padrão do afastamento em torno da linha de regressão foi de 0,018.

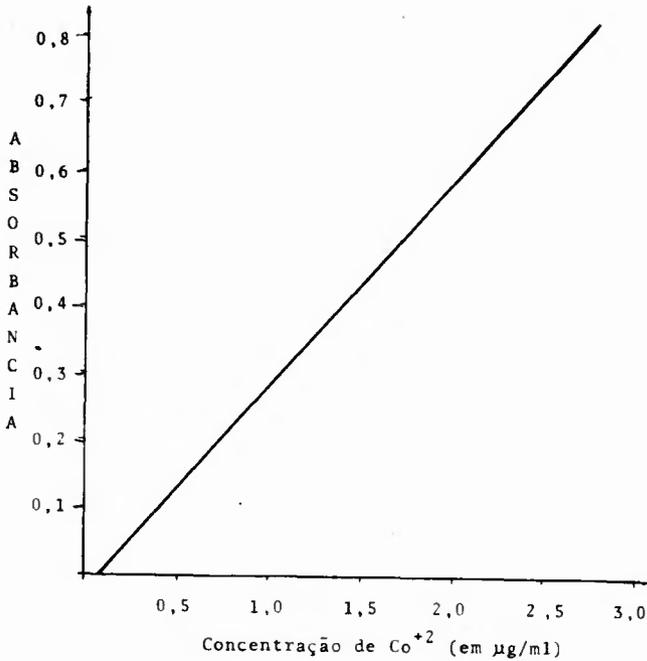


Gráfico 3 - Curva de calibração baseada no método de regressão linear

Estudo dos interferentes

Com o objetivo de se fazer uma avaliação da seletividade do método de determinação de Co^{+2} pelo reagente dioxima do ácido cromotrópico, verificou-se a influência de outros íons que possam funcionar como interferentes, em diversas concentrações.

De acordo com os resultados da tabela 6, o método é bastante seletivo, apresentando poucos interferentes nas proporções estudadas. Apenas os cátions Ni^{+2} e Cu^{+2} que chegam a interferir na proporção de 1:1 constituem sérios interferentes.

Tabela 6 – Estudo dos fons interferentes

SAL	ION	PROPORÇÃO Co^{+2} : ION INTERFERENTE				
		1:0,1	1:1	1:10	1:25	1:50
LiCl	Li^{+2}					
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mg^{+2}			+	+	+
CaCl_2	Ca^{+2}				+	+
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sr^{+2}				+	+
AlCl_3	Al^{+3}					
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ba^{+2}					
TiO_2	Ti^{+4}					
NaVO_3	V^{+5}					
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cr^{+3}			+	+	+
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mn^{+2}			+	+	+
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fe^{+3}					+
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ni^{+2}	+	+	+	+	+
$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cu^{+2}	+	+	+	+	+
Zn em H_2SO_4	Zn^{+2}					
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo^{+6}					
$\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rh^{+3}					
PdCl_2	Pd^{+2}					
AgNO_3	Ag^{+1}					
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cd^{+2}				+	+
ReO_3 em HNO_3	Re^{+6}					
OsO_4	Os^{+8}					
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pt^{+4}					
HgCl_2	Hg^{+2}					+
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pb^{+2}				+	+
BiONO_3	Bi^{+3}			+	+	+
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Ce^{+4}					
KCN	CN^{-1}					
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$					
Na_2SO_4	SO_4^{-2}					
Na_2CO_3	CO_3					

Entretanto, a seletividade do método, em relação a Ni^{+2} e Cu^{+2} , pode ser aumentada pela adição de 2,5 ml de solução 0,05 M de KCN.

De acordo com os dados da tabela 7, a interferência de Ni^{+2} e Cu^{+2} pode ser eliminada até a proporção de 1:25, isto é, 1 ug de Co^{+} : 25 ug de Cu^{+2} ou Ni^{+2} na diluição final. Isto se deve, provavelmente, à formação de complexos mais estáveis desses cátions com o ion cianeto.⁸

Tabela 7 – Estudo da interferência dos íons Ni^{+2} e Cu^{+2} na presença de cianeto de potássio

Íon	Concentração molar de KCN (após diluição)	Proporção Co^{+2} : Íon interferente				
		1:0,1	1:1	1:10	1:25	1:50
Ni^{+2}	0,002 M					+
Cu^{+2}	0,002 M					+

CONCLUSÕES

O método de determinação de cobalto desenvolvido e apresentado neste trabalho é simples porque emprega poucos reagentes e, como o equilíbrio químico é atingido logo após a mistura dos reagentes formando um complexo bastante estável, o método torna-se bastante rápido e permite que se possa prolongar o intervalo das leituras por um período de até 2 horas.

O método tem uma sensibilidade razoável que permite determinar cobalto na faixa de concentração de 0,254 a 2,794 μg de Co^{+2}/ml , com um coeficiente de absorvidade molar de $1,74 \times 10^4$, e tem boa reprodutibilidade, apresentando um erro relativo médio de 0,70% e uma faixa de intervalo de confiança muito estreita.

O método é bastante seletivo para determinar cobalto na presença de outros íons, entretanto, a sua seletividade para determinar cobalto na presença de níquel e cobre pode ser aumentada pela adição de cianeto de potássio.

ABSTRACT

The blue color produced by complexation reaction of the cobalt (II) ion with chromotropic acid dioxime, in ammoniacal cobalt solutions, can be used for cobalt selective determination. The better results were obtained adding in a 50 ml flask aliquots 1.07×10^{-4} M of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution, 3,5 ml 2.4 M of NH_3 solution, plus 10 ml 1.41×10^{-3} M of chromotropic acid dioxime, and completing the volume with distilled water, and reading in to spectrophotometer at a 560 nm wave length against the ammoniacal solution reagent. The system follows Lambert-Beer's law in an interval of concentration of 0.254 for 2.794 μg of Co^{+2} ml. The relative error in approximately 0,70% and the molar extinction coefficient is around 1.74×10^4 . Interfere at the proportion 1:1 (1 μg Co^{+2} ion: 1 μg interfering ion) Cu^{+2} and Ni^{+2} ; 1:10 Mg^{+2} , Mn^{+2} , and Bi^{+3} ; 1:25 Ca^{+2} , Sr^{+2} , Cd^{+2} and Pb^{+2} ; 1:50 Ba^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Pd^{+2} and Hg^{+2} . Among the elements studied, copper and nickel have the greatest influence however when the ration was reduced to 1:25 in presence of 0,002 M KCN solution no influence was observed with the cobalt determination.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – BABKO, Anatoly K. & PILIPENKO, Anatoly T. Absorption of light by coloured solutions. In: —. *Photometric analysis*. Moscow, Mir Publ., 1971. p.35-7.
- 2 – DATTA, Sachindre K. Thorium complex of 2,7-dihidroxynaphthalene-3-6-dissulfonic acid. III. Complexometric determination of thorium with ethylenediaminetetraacetic acid. *Analytical Chimica Acta*, Amsterdam, 16:115-20, 1961.
- 3 — & SAHA, Sachindra N. Tests for metal ions and fluoride with mononitrosochromotropic acid. *Mikrochimica Acta*, New York, 3(24):361-5.1961.
- 4 – ECKSCHLAGER, Karel. Errors measurements and results in chemical analysis. London, Van Nostrand, 1969. 151 p.
- 5 – EWING, Galen W. A absorção de radiação; ultravioleta e visível: In: —. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo. E. Blucher, 1972. v.1, cap. 3. p. 41-58.
- 6 – FEIGL, Fritz & ANGER, Vinzenz. Tests for the elements. their ions and compounds. In: —. *Spot tests in inorganic analysis*. 6. ed. New York, Elsevier Publ., 1972. cap.4. p. 201.
- 7 – KING, Edward J. *Qualitative analysis and electrolytic solutions*. New York. Harcourt. Brace & World, 1959. p. 608.
- 8 – METODOS complexometricos de valoracion con titriplex. 3. ed. E. Merck. Darmstadt, s. d. p.30.
- 9 – WELCHER, Frank Johnson. Miscellaneous. In: —. *Organic analytical reagents*. 3. ed. New York. Van Nostrand, 1948. v.3, p. 290.