

ESTUDI CROMÀTIC D'INDICADORS EN SOLVENTS NO AQUOSOS. APLICACIONS VOLUMÈTRIQUES

per

*J. BARBOSA, D. BARRON, E. BOSCH, C. RÀFOLS,
M. ROSÉS I M.V. SANZ-NEBOT*

Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.
Barcelona

SUMMARY

This paper is a contribution to assess the present state of chemical and chromatic studies of chemical indicators both in aqueous and the main non-aqueous solvents. It deals with the theoretical approach and practical procedure to characterize the transition ranges, pH of maximum colour change, optimum concentration for the titration and quality of colour change, as well as the determination of pK_a values. Equations defining the transition straight line in complementary chromaticity diagram and conditions defining the best screened indicator to be prepared from a given pure acid-base indicator and dyes are also given.

The developed parameters and indexes have been applied to the study of indicators in tert-butyl and isopropyl alcohols, acetonitrile and anhydrous acetic acid, which are the mainly used solvents to titrate acids and bases or their mixtures. In each of them, a series of commercial indicators has been established that covers the whole useful acidity range. From it, it is possible to select the best indicator for the problem at hand.

En moltes de les tècniques de treball habituals en Química Analítica hom utilitza solvents orgànics purs o mesclats amb altres solvents orgànics o amb aigua. Un exemple ben conegut és el de les determinacions volumètriques de substàncies poc solubles en aigua o de característiques àcides o bàsiques massa febles per a ésser-hi determinades, o bé la resolució quantitativa

de mescles de substàncies que en aigua presenten característiques àcides o bàsiques massa similars.

Però molts dels mètodes establerts ho són sobre la base de l'empirisme, ja que, d'una banda, han estat molt poc estudiats els equilibris entre les diverses espècies químiques que coexisteixen en un determinat solvent i condicions, i, d'una altra, cada solvent presenta un comportament particular condicionat per les seves característiques àcides i bàsiques, la seva polaritat, la seva constant dielèctrica i el seu poder solvatant.

En el camp concret d'aplicació a les determinacions volumètriques, totes aquestes propietats determinen el poder diferenciant d'àcids o de bases del solvent i la tendència a la formació d'agregats iònics en el si del solvent.¹ El coneixement d'aquests efectes sobre els diversos soluts farà possible la previsió de mètodes de determinació útils i simples de substàncies orgàniques àcides o bàsiques i de mescles d'elles. És per això que han estat seleccionats per a aquest estudi alguns solvents representatius sobre la base de llur utilització en mètodes volumètrics empírics de determinació d'àcids o de bases.²

Els solvents escollits per a la determinació d'àcids han estat del tipus amfipròtic neutre i són els alcohols isopropílic ($K_{HS} = 10^{-22,0}$, $\epsilon = 19,9$) i tert-butílic ($K_{HS} = 10^{-28,5}$, $\epsilon = 10,9$), pel fet que, entre els d'aquest grup, són els que ofereixen una escala de pH més àmplia i un marcat caràcter d'acceptors de pont d'hidrogen^{1,3} que, malgrat els valors de llurs constants dielèctriques, especialment baixa en el cas del tert-butanol, els fa idonis per a la determinació de mescles d'àcids.

Per a la determinació de bases han estat seleccionats l'àcid acètic anhidre ($K_{HS} = 10^{-14,45}$, $\epsilon = 6,12$), solvent amfipròtic protogen molt emprat en la determinació de bases d'interès farmacèutic, i l'acetonitril ($K_{HS} < 10^{-30}$, $\epsilon = 36$), solvent dipolar apròtic de caràcter protòfob, que presenta un alt poder diferenciant a causa del baix valor de la seva constant d'autoprotòlisi i que resulta especialment apropiat en la determinació de bases i de llurs mescles, ja que la seva baixa capacitat de solvatació provoca reaccions de conjugació que el fa poc adequat per a valoracions d'àcids.¹ Les valoracions potenciomètriques en medis no aquosos requereixen, per a cada medi, un sistema apropiat d'elèctrodes i ponts salins que permeti lectures estables i reproduïbles de potencial en un temps raonablement curt. Per això és preferible l'ús d'indicadors visuals que, a més, donen resultats ràpids i suficientment satisfactoris si hom disposa de l'indicador adequat a cada problema. Com que la bibliografia consultada no ofereix estudis sistemàtics i complets d'indicadors, hom ha procedit, en una primera fase, a l'estudi d'indicadors en general i d'indicadors mixtos en aigua. Aquest estudi ha permès d'establir una sistemàtica teòrica i experimental de descripció cromàtica dels viratges, de comparació de llur qualitat i de determinació de la concentració òptima d'ús sobre la base de la teoria del color de la "Comission Internacio-

nale de l'Éclairage", CIE.^{4,5} Hom ha aplicat aquesta teoria a l'estudi de les solucions d'indicador tant mitjançant el sistema de coordenades de cromaticitat CIE (1931) (x , y , Y) i (1976) (u' , v' , Y), com pels sistemes pròxims a l'espai homogeni de color CIELAB (a^* , b^* , L^*) i CIELUV (u^* , v^* , L^*). Hom ha aplicat també a aquest estudi la teoria del color complementari (Q_x , Q_y , J).^{6,7} A l'annex hom resum la interrelació entre els diferents tipus de coordenades.

La teoria del color de la CIE recull l'efecte que sobre la sensació de color produeixen l'il·luminant emprat, la sensibilitat de l'observador i les pròpies característiques físiques de l'objecte considerat. Si hom aplica aquesta teoria a substàncies transparents com les solucions d'indicador i fixa l'il·luminant i les característiques de l'observador, resulta fàcil de determinar les coordenades cromàtiques a partir de mesures de transmissió en la zona visible de l'espectre i, a partir d'elles, representar la seqüència del viratge sobre el triangle de Maxwell (fig. 1), o bé en qualsevol dels espais cromàtics pròxims a l'espai ideal homogeni de color. Aquests últims, CIELAB o CIELUV, permeten una bona aproximació al càlcul de diferències de color, bé que no hi ha un acord absolut en quin d'ells expressa millor aquestes diferències.

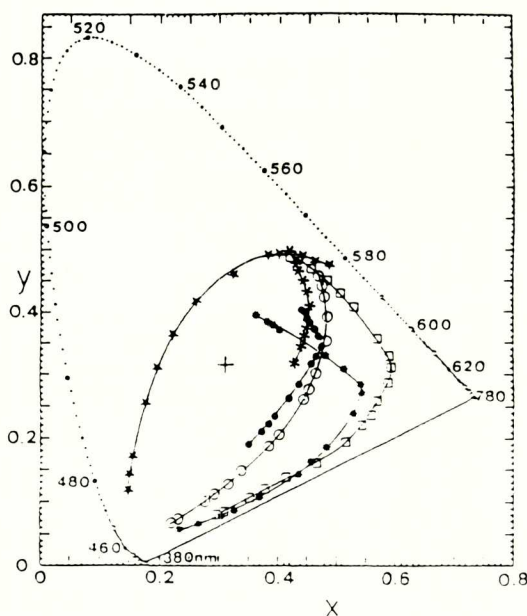


Figura 1. Coordenades cromàtiques (x , y) sobre el triangle de Maxwell: $\square$ Alitazarina S, $*$ Alitazarina, $\circ$ Quintizarina, $\bullet$ Quinalitazarina, $\star$ Verd de bromocresol, $\times$ Taronja de metil. Solucions aquoses a la concentració òptima.

La determinació de les coordenades cromàtiques d'un indicador en un espai homogeni permet d'especificar clarament el viratge i comparar-lo amb altres. Com que hom fa el càlcul a partir de mesures de transmitància, és evident que la concentració d'indicador a la solució i el camí òptic influiran en el canvi de color. Això ha portat Kotrlý i Vytras⁸ a proposar un mètode de determinar, a partir de la descripció cromàtica del viratge a qualsevol concentració, la concentració a la qual aquest és perceptible al màxim. Aquesta correspon a un mínim en la corba que representa la variació de pH per a un determinat canvi de color, $\Delta pH/\Delta E$, amb la concentració, i hom l'anomena concentració òptima. Els autors utilitzaren el sistema de color W^*, U^*, V^* , que era l'únic acceptat per la CIE quan dugueren a terme llur treball, per a calcular la variació de color, però avui sembla més recomanable d'utilitzar els sistemes CIELAB o CIELUV (fig. 2). Cal remarcar que la concentració òptima obtinguda és, en realitat, el producte de la concentració pel camí òptic, i cal fer la correcció pertinent si, com és habitual en determinacions volumètriques, hom treballa amb camins òptics superiors.

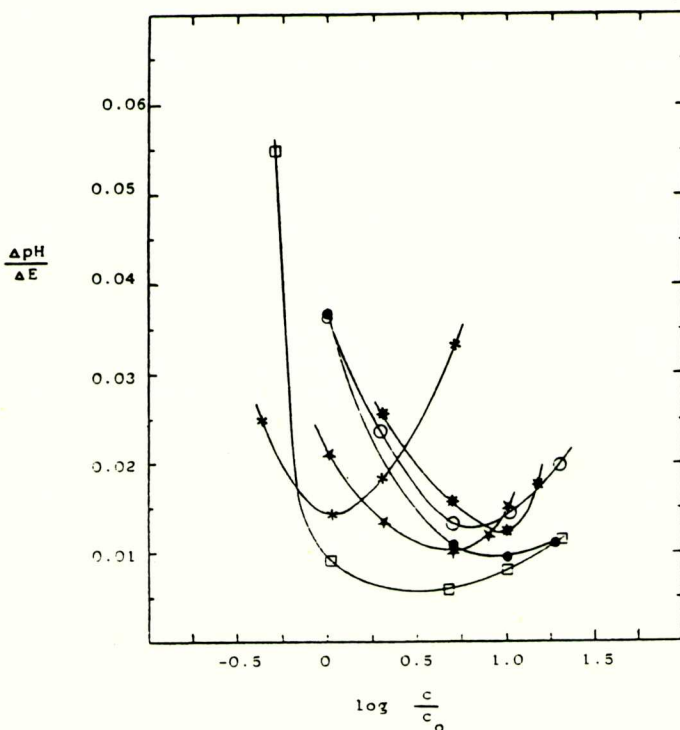


Figura 2. Dependència de l'índex de perceptibilitat del canvi de color, $\Delta pH/\Delta E$, amb el canvi relatiu de concentració d'indicador. c_0 és la concentració experimental de referència. Símbols com a la fig. 1.

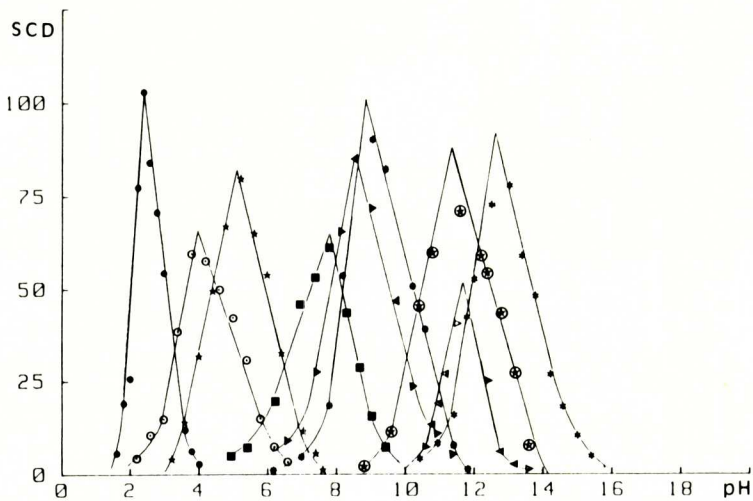


Figura 3. Variació del canvi de color amb el pH, $\Delta E/\Delta pH = SCD$, vs pH per a una sèrie d'indicadors en alcohol isopropílic. ○ Roig de cresol, ★ Blau de timol, ▲ Blau de bromofenol, ✱ Verd de bromocresol, ⊙ Porpra de bromocresol, + Blau de bromotimol, ● Taronja de metil, △ Roig de metil, ■ Roig neutre.

Per tal de determinar l'interval i les característiques del viratge, Bhuchar i col·lab. desenvoluparen un mètode que considera la variació del color amb el pH, $\Delta E/\Delta pH$, vs. la variable principal del sistema que és el pH.⁹ La representació d'aquesta funció dona, per a cada viratge, un pic d'alçada i amplada relacionades respectivament amb la sensibilitat i brusquedat del viratge. Si bé el mètode dona resultats satisfactoris, els pics obtinguts depenen de la concentració d'indicador i, per tant, hom ha proposat d'utilitzar el mètode a la concentració òptima d'ús d'indicador, ja que és la que dona un màxim de sensibilitat.¹⁰ Els pics així obtinguts permeten la comparació entre ells dels comportaments dels indicadors sempre que hom treballi amb el mateix espai homogeni de color, il·luminant i observador (fig. 3).

Hom ha aplicat també a l'estudi d'indicadors la teoria del color complementari introduïda per Reilley i col·lab.^{5,6} Aquests autors proposen unes noves coordenades cromàtiques, les complementàries, basades en mesures d'absorbància, per tal d'obtenir paràmetres de color independents del camí òptic i de la concentració d'indicador. Les coordenades així obtingudes, Q_x , Q_y , són constants físiques de color i permeten, juntament amb la concentració de color, J (aquesta dependent de les condicions experimentals de la determinació del color), el càlcul de les constants d'equilibri implicades en els viratges (fig. 4).

Sobre la base de la teoria del color complementari, hom ha tractat l'aspecte teòric de preparació d'indicadors mixtos de punt gris i ha desenvolupat

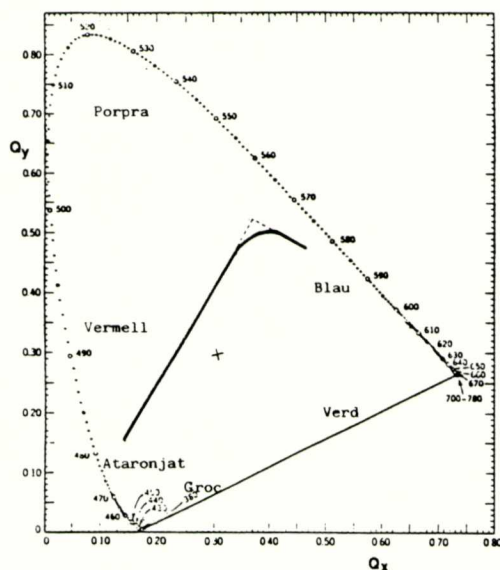


Figura 4. Viratges de la quinitzarina en alcohol isopropílic sobre el diagrama de color complementari.

pat equacions que permeten de predir, a partir de les coordenades de color, la millor mescla d'indicador-colorant/s per a observar la solució de color gris a un valor específic de pH prèviament fixat. Els resultats experimentals estan d'acord amb la teoria establerta i han demostrat que el canvi de color des d'una de les formes pures d'indicador mixt a l'altra es produeix sobre la mateixa recta cromàtica en el diagrama de color complementari qualsevol que sigui el colorant o colorants emprats en la seva preparació (fig. 5). L'equació que defineix aquesta recta pot ésser predita a partir de les expressions desenvolupades, que permeten, a més, preparar el millor indicador mixt a partir d'un determinat indicador i colorants, és a dir, el que dóna lloc a un viratge entre dos colors complementaris amb el mateix índex de gris.^{11, 12}

Hom ha aplicat el mètode de descripció i comparació d'indicadors simples als indicadors mixtos, però els resultats obtinguts fins al moment no són del tot satisfactoris i sembla millor d'enfocar el problema sobre la base de la variació de l'índex de gris de l'indicador mixt amb el pH de la solució.¹³

Un cop establerta la sistemàtica d'estudi químic i cromàtic d'indicadors hom es proposa d'establir, per a cadascun dels solvents escollits i abans esmentats, una escala d'indicadors que cobris el seu interval útil de pH per tal de poder escollir el més adequat a cada problema. En tots els casos hom ha procedit a l'establiment i estandardització d'un sistema d'elèctrodes i ponts salins d'acord amb el solvent, a la selecció d'una seqüència d'indicadors co-

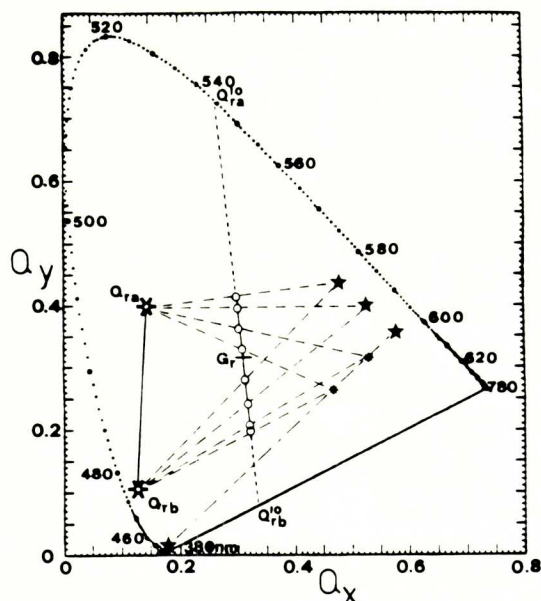


Figura 5. Determinació gràfica dels viratges de diferents indicadors mixtos de punt gris del mateix indicador, a partir de la seva transició cromàtica i havent calculat la recta d'indicadors mixtos.

merciais de diferents valors de pK_a en aigua i d'utilitat pràctica en el solvent, a la determinació de les seves diverses coordenades cromàtiques, a la caracterització dels viratges i a la determinació de llurs valors de pK_a en el solvent.

El procediment general emprat per a portar a terme les determinacions cromàtiques ha estat el de la valoració potenciomètrica en continu d'un àcid o d'una base de valor de pK_a adequat, que conté una determinada concentració d'indicador amb una solució valorant que conté la mateixa concentració d'indicador. La solució que hom valora es fa passar per la cubeta de l'espectrofotòmetre mitjançant una bomba peristàtica, i hom registra digitalment l'espectre visible des de 380 nm fins a 770 nm a intervals de 10 nm. Les dades obtingudes són tractades amb el programa de càlcul SUPERCOLOR (fig. 6) que calcula les coordenades i calcula i representa gràficament les funcions que defineixen els viratges i que han estat descrites abans. El programa permet també el càlcul dels valors de pK_a dels indicadors a partir de les coordenades cromàtiques complementàries que defineixen els viratges.¹⁴

Cal assenyalar que, mentre que en aigua s'estableix una relació directa entre el color de l'indicador i el valor de pH de la solució, en medis de constant dielèctrica prou baixa la relació entre el color i el pH es complica. Els factors que afecten aquesta relació depenen de les característiques del solvent i han obligat a fer consideracions específiques en cada cas. Així:

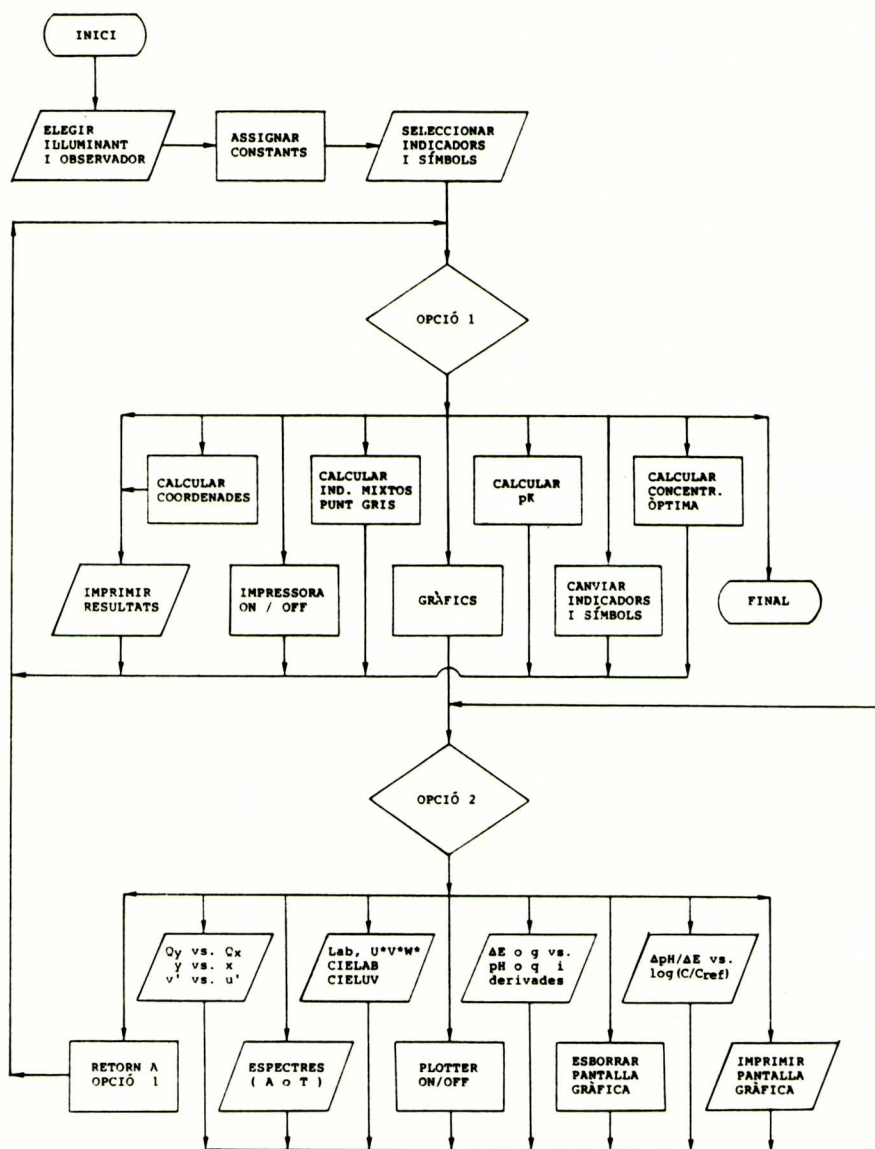
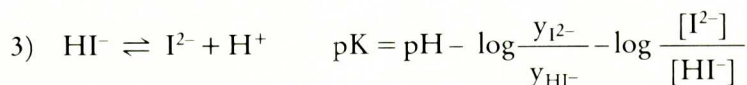
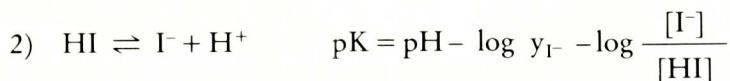
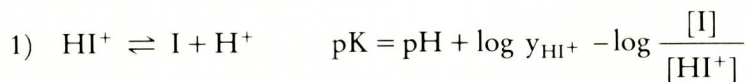


Figura 6. Programa de càlcul SUPERCOLOR.

a) *Alcohols isopropilic i tert-butilic*

En ambdós casos, hom ha utilitzat un sistema d'elèctrodes de vidre i de calomelans, aquest últim proveït d'un pont salí apropiat, per tal de tenir lectures estables i reproduïbles de potencial.¹⁵⁻¹⁸ En tots dos casos els sistemes d'elèctrodes han estat estandarditzats mitjançant una valoració d'àcid píric, ja que són coneguts els valors de pK de l'àcid i de la seva sal de tetrabutilamoni en tots dos solvents.¹⁹⁻²¹ El valor del potencial normal ha permès de traduir l'escala de potencial a escala de pH i, per tant, la determinació sobre aquesta dels intervals de viratge i dels valors de pK_a dels indicadors.

Per a un indicador àcid, hom pot considerar diferents tipus d'ionització segons:



El color de la solució es relaciona amb la concentració de les solucions àcida i bàsica i, per tant, dues solucions del mateix indicador d'igual concentració i pH poden exhibir colors lleugerament diferents en funció de la força iònica del medi, que afectarà d'una manera diferent segons el model d'ionització responsable del viratge. Si la força iònica s'acosta a zero, els coeficients d'activitat tendeixen a la unitat i el color es pot relacionar directament amb el pH de la solució. Així, d'acord amb els models d'ionització esmentats

$$1) \quad \text{pH}_o = \text{pH} + \log y_{\text{HI}^+}$$

$$2) \quad \text{pH}_o = \text{pH} - \log y_{\text{I}^-}$$

$$3) \quad \text{pH}_o = \text{pH} - \log \frac{y_{\text{I}^{2-}}}{y_{\text{HI}^+}}$$

Aquestes expressions permeten de comparar viratges que tenen lloc a diferents forces iòniques o que corresponen a models d'ionització diferents. Per aquesta raó, hom refereix l'estudi cromàtic d'indicadors al valor de pH_o.

(fig. 7). En la pràctica, l'interval real de pH del viratge pot ésser calculat a partir de l'interval de pH_o i de la força iònica de la solució. En solvents de baixa constant dielèctrica com el tert-butanol, i en menor grau l'isopropanol, cal doncs considerar la dissociació incompleta de les sals que es formen durant les valoracions, que és de l'ordre de 10^{-4} i 10^{-3} respectivament en alcohol tert-butílic i isopropílic per a les sals de tetrabutilamoni de diferents àcids.²¹

Els dos solvents presenten un bon poder diferenciant d'àcids²⁰⁻²³ i permeten, amb l'ús dels indicadors adequats, la determinació de mescles binàries no determinables en aigua. A títol d'exemple podem citar els bons resultats obtinguts en la valoració d'una mescla de ditiouracil i 2,4-diclorofenol, de valors de pK_a en aigua 6,54²⁴ i 7,85²⁵ i en tert-butanol 12,99 i 17,25²² respectivament, quan hom utilitza el tert-butanol com a solvent, l'hidròxid de tetrabutilamoni com a solució valorant i roig de metil per a indicar el punt final que correspon al ditiouracil i blau de timol per al diclorofenol. Els errors es mantenen per sota de l'1 % si els components de la mescla estan en proporcions semblants i àdhuc si la concentració d'un d'ells és el doble de la de l'altre.

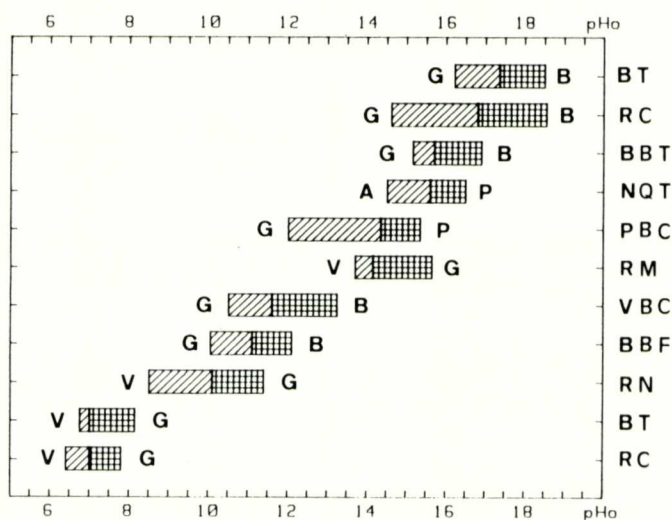


Figura 7. Intervals de viratge a força iònica zero d'indicadors en tert-butanol. Indicadors: BT, blau de timol; RC, roig de cresol; BBT, blau de bromotimol; NQT, 2-tiosemicarbazona de la 1,2-naftoquinona; PBC, porpra de bromocresol; RM, roig de metil; VBC, verd de bromocresol; BBF, blau de bromofenol, RN, roig neutre. Colors: G, groc, A, ataronjat; V, vermell; P, porpra; B, blau. Ombreig en diagonal, abans del pH de màxim canvi de color. Ombreig en creu, després del pH de màxim canvi de color.

b) Acetonitril

En aquest cas hom ha establert un sistema d'elèctrodes de vidre i d'argent i pont salí adequat i ha estandarditzat el sistema mitjançant valoracions d'àcid pícric del qual és coneguda la constant de dissociació i, a més, ofereix l'avantatge de no presentar problemes de conjugació.^{26, 27} Establert el sistema, són aplicables a aquest medi les consideracions respecte als equilibris d'ionització dels indicadors fetes per als medis alcohòlics i, per tant, hom ha aplicat aquí el concepte de pH_o ja explicat. La fig. 8 mostra la transició cromàtica dels viratges dels indicadors en acetonitril.²⁸

Hom ha portat a terme determinacions de bases en acetonitril utilitzant $HClO_4$ en acètic com a solució valorant ja que aquesta solució és la més comuna. Però com que l'àcid acètic exerceix un efecte anivellant, impedeix la determinació de mescles de bases, per bé que els resultats obtinguts per a una sola base són satisfactoris. Per tal de valorar mescles de bases, hom ha utilitzat com a solució valorant $HClO_4$ en nitrometà, que és un solvent de característiques semblants a l'acetonitril. Això ha permès, per exemple, de valorar una mescla d'una amina aromàtica i d'una d'alifàtica amb bons resultats utilitzant el viratge àcid del roig neutre i el verd de bromocresol per a detectar cadascun dels punts finals.

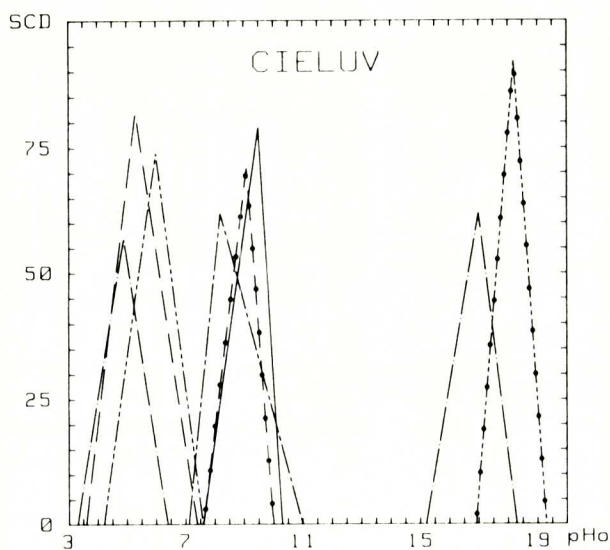


Figura 8. Viratges d'indicadors en acetonitril a la concentració òptima. — — — p-naftolbenceïna, — Tropeolina 00, ● — ● Roig de quinaldina, — — — Verd de malaquita, — — — Verd brillant, ● — ● Verd de bromocresol, — · — Roig neutre.

c) Àcid acètic anhidre

L'àcid acètic presenta una constant dielèctrica notablement inferior a la dels altres solvents estudiats, i això fa que, majoritàriament, totes les espècies presents hi siguin en forma molecular o de parells iònics. Per tant, no hi ha relació entre el pH i el color de la solució d'indicador. Hom pot, però, considerar l'equació següent^{1, 29}

$$\frac{\Sigma [\text{IH}^+]}{[\text{I}]} = K_f^{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4}$$

on la relació entre les formes acolorides de l'indicador és directament lligada a la concentració d'àcid perclòric lliure, c_{HClO_4} , i a la constant de formació del perclorat de l'indicador, $K_f^{\text{HClO}_4}$, ja que totes les determinacions descrites utilitzen àcid perclòric com a solució valorant. Hom ha determinat els valors de $K_f^{\text{HClO}_4}$ per a una sèrie d'indicadors i ha escollit la concentració de perclòric lliure com a variable principal per a la referència cromàtica dels indicadors.

Un aspecte important que cal tenir en compte és la previsió de l'aplicabilitat d'un indicador en la valoració d'una determinada base. Per això hom ha desenvolupat equacions que porten a la relació següent:

$$K_f^{\text{BHClO}_4} \geq 10^2 \frac{K_f^{\text{HClO}_4}}{\left(\frac{\Sigma [\text{IH}^+]}{[\text{I}]} \right)_{\text{e.p.}}}$$

on la relació entre les formes acolorides es refereix al punt final de la valoració i constitueix la condició perquè la base B sigui determinable amb l'indicador I amb un error inferior a l'1 %.³⁰

Hom ha comprovat aquestes previsions teòriques per a sèries d'indicadors i de bases i hom ha vist que amb la tropeolina 00 només s'obtenen resultats satisfactoris amb bases relativament fortes. Les substàncies amb força bàsica major o igual que l'àcid nicotínic poden ésser valorades utilitzant verd de malaquita, p-naftolbenzeïna o verd brillant amb errors petits, i l'ús de blau del nil o sudan III pot ésser recomanat per a la determinació de bases febles. L'últim d'aquests permet fins i tot la determinació d'una base tan feble com la tiourea.^{30, 31}

ANNEX

Simbologia

$\bar{r}_\lambda$: Funció de distribució espectral dels estímuls primaris de la C.I.E. $\bar{x}$, $\bar{y}$ o $\bar{z}$. És tabulada per a cada longitud d'ona.

H_λ : Distribució espectral del flux irradiat per l'il·luminant. És tabulat a cada longitud d'ona per a cada il·luminant.

Sistemes CIE (x, y) 1931 i CIE (u', v') 1976.

R: Representa les coordenades tristímuls X, Y o Z. És definida per l'expressió:

$$R = k \int H_\lambda T_\lambda \bar{r}_\lambda d\lambda$$

r: Representa les coordenades de cromaticitat x, y o z. És definida així:

$$r = R / (X + Y + Z)$$

$$u' = 4X / (X + 25Y + 3Z)$$

$$v' = 9Y / (X + 25Y + 3Z)$$

Sistema Complementari:

R_c : Representa les coordenades tristímuls complementàries X_c , Y_c o Z_c . És definida així:

$$R_c = k \int H_\lambda A_\lambda \bar{r}_\lambda d\lambda$$

Q_r : Representa les coordenades cromàtiques complementàries Q_x , Q_y o Q_z . És independent de la concentració i del camí òptic. El seu valor és:

$$Q_r = R_c / (X_c + Y_c + Z_c)$$

Sistemes CIELAB (L^* , a^* , b^*) i CIELUV (L^* , u^* , v^*), correlació amb les coordenades anteriors. X_n , Y_n i Z_n es refereixen a un patró blanc.

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

$$u^* = 13L^* [(u' - u'_n)]$$

$$v^* = 13L^* [(v' - v'_n)]$$

Diferències de color en els sistemes CIELAB i CIELUV:

$$\Delta E_{Lab} = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

$$\Delta E_{Luv} = (\Delta L^{*2} + \Delta u^{*2} + \Delta v^{*2})^{1/2}$$

REFERÈNCIES

1. KOLTHOFF, I.M., ELVING, P.J. (Editors) "Treatise on Analytical Chemistry", Part 1, Vol 2. 2^a edició, Wiley, New York (1979).
2. FRITZ, J.S. "Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents", Allyn and Bacon, Boston (1973).
3. KAMLET, M.J., ABBOD, J.L.M., ABRAHAM, M.H., TAFT, R.W. J. Org. Chem. (1983), 48, 2877.
4. BILLMEYER, F.W. Jr., SALTZMANN, M. "Principles of Color Technology" 2^a edició, Wiley, New York (1981).
5. CHAMBERLIN, G.J., CHAMBERLIN, D.F. "Colour", Heyden, London (1980).
6. REILLEY, C., FLASCHKA, H., LAURENT, S., LAURENT, B. Anal. Chem. (1960), 32, 1218.
7. REILLEY, C., SMITH, E. Anal. Chem. (1960), 32, 1233.
8. KOTRLÝ, S., VYTRAS, K. in Wanninen, E. (editor) "Essays on Analytical Chemistry", Pergamon Press, Oxford (1977), 259.
9. BHUCHAR, V.M., AGRAWAL, A.K. Analyst (1982), 107, 1439.
10. BARBOSA, J., BOSCH, E., CARRERA, R. Talanta (1985), 32, 1077.
11. BOSCH, E., CASASSAS, E., IZQUIERDO, A., ROSÉS, M. Anal. Chem. (1984), 56, 1422.
12. ROSÉS, M. Butll. Soc. Cat. Cièn. (1984), 3, 87.
13. COMPAÑÓ, S. Tesina de llicenciatura. Universitat de Barcelona (en curs).
14. ROSÉS, M. Anal. Chim. Acta (en premsa).
15. BARBOSA, J., SÁNCHEZ, J., BOSCH, E. Talanta, (1984), 31, 279.
16. BARBOSA, J., BOSCH, E., SUÁREZ, F. Analyst, (1985), 110, 1473.
17. BARBOSA, J., BOSCH, E., ROSÉS, M. Analyst, (1987), 112, 179.
18. BOSCH, E., ROSÉS, M., Talanta (1987) (en premsa).
19. CHANTOONI, M.K. Jr., KOLTHOFF, I.M. J. Phys. Chem. (1978), 82, 994.
20. CHANTOONI, M.K. Jr., KOLTHOFF, I.M. Anal. Chem. (1979), 51, 133.

21. BOSCH, E., ROSÉS, M. *Anal. Chim. Acta* (pendent de publicació).
22. BOSCH, E., ROSÉS, M. *Anal. Chim. Acta* (pendent de publicació).
23. RÀFOLS, C. Tesina de llicenciatura. Universitat de Barcelona (en curs).
24. BOSCH, E., GUITERAS, J., IZQUIERDO, A., PRAT, M.D. *Mikrochim. Acta* (1985 II), 339.
25. PAPERPORT, L.T. *Farm. Zh.* (1973), 28, 18.
26. KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI M.K. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* (1965), 87, 4428.
27. COETZEE, J.F., PADMANABHAN, G.R. *J. Phys. Chem.* (1962), 66, 1708.
28. BARBOSA, J., ROSES, M., SANZ-NEBOT, M.V., *Talanta* (pendent de publicació).
29. BARBOSA, J., BOSCH, E., CARRERA, R., RAURET, G. *Mikrochim. Acta* (1986 III), 13.
30. BARBOSA, J., BARRÓN, D., BOSCH, E. *Analisis* (pendent de publicació).
31. BARBOSA, J., BARRÓN, D., BOSCH, E. *Analyst* (en premsa).