

1. RESUM

En aquest treball hom estudia la N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina, que en diem "hexil", distribuïda en el sistema d'aigua-MIBC. Ha calgut posar a punt un mètode colorimètric que ens permetés el mesurament de l'hexil a la fase aquosa. Estudiem, també, els equilibris de distribució i la capacitat com a agent extractant de l'hexil per al coure i el cadmi en l'esmentat sistema. Mentre que el rendiment d'extracció de l'hexil-coure és elevat, el cadmi és extret molt poc amb aquest reactiu. Trobem també els valors de la raó de distribució i constant d'acidesa per al reactiu i el valor de la constant d'extracció per al complex hexil-coure.

D'altra banda hom proposa un mètode per a la determinació de coure en aigües de riu, semblantment al mètode recomanat per A.P.H.A., emprant l'hexil com a agent extractant i la MIBC com a fase orgànica, mesurant el coure per la tècnica d'A.A.S. Finalment, hom emprà aquest mètode proposat per a determinar traces de coure en aigües del riu Congost, durant cinc mesos de la temporada del juliol al desembre de l'any 1982.

2. INTRODUCCIÓ

L'any 1973, Buscarons i Canela¹ iniciaren l'estudi de les propietats analítiques i la capacitat com a agent extractant de la N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina "hexil" (figura 1).

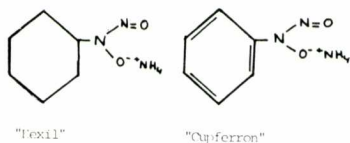


Fig. 1. Fórmules de l'hexil i del cupferron.

L'interès de l'hexil és la seva semblança amb un dels agents extractants més coneguts, el cupferron (N-nitroso N-fenilhidroxilamina), el qual ha estat estudiat al llarg del nostre segle per diferents investigadors, Baudisch l'any 1909,² Meunier el 1937.³ Furman,⁴ el 1949, i Sary,⁵ el 1963, estudiaren la distribució dels cupferronats de diferents metalls en el sistema d'aigua-cloroform. Últimament, l'any 1980, Nadezha i Ivanova⁶ l'estudiaren en alcohol isopentílic.

Els estudis sobre el cupferron es veuen limitats, especialment, per la inestabilitat de les seves solucions en medi àcid,⁷ limitació que no presenten els derivats N-alquílics, la qual cosa permet un marge de temps de treball molt més ampli. Així, les solucions de l'hexil en HCl 6M tarden a descompondre's quatre dies al 50%,¹ mentre que les del cupferron tarden tan sols 65 minuts.¹

A la bibliografia hi ha poques referències sobre els estudis de distribució de l'hexil i d'alguns dels seus complexos metàl·lics en diferents solvents. No obstant això l'any 1979 Petrukhin i Kolycheva⁸ donen algunes dades de distribució de l'hexil en sistemes d'aigua-hexà, aigua-decà i aigua-cloroform. Aquest últim valor també havia estat trobat per Buscarons i Canela,⁹ però el valor donat per aquests no coincideix amb el trobat per Petrukhin i Kolycheva, els quals donen un valor d'1.35.

En aquest treball hom estudia els equilibris d'extracció de l'hexil en el sistema d'aigua-MIBC i els complexos d'aquest reactiu amb el coure i el cadmi distribuïts en el mateix sistema. Hom ha escollit la MIBC perquè es tracta d'un solvent adient per a ésser emprat per a espectroscòpia d'absorció atòmica, tècnica que presenta una gran aplicabilitat en tots els tipus de problemes. Aquesta tècnica és la que hom utilitza per a determinar els metalls de coure i cadmi en l'estudi de distribució i en la part d'aplicació.

Aquest treball és un estudi consecutiu; si més no, hom creu millor de ferne tres parts diferenciades, ja que les tècniques operatòries i de mesurament han estat diferents. Les anomenem a continuació:

- Distribució de la N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina previ establiment d'un mètode analític adient per a la seva determinació.
- Distribució dels complexos de Cu(II) i Cd(II) amb N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina en sistema d'aigua-MIBC.
- Establiment d'un nou mètode per a la determinació de Cu(II) en aigües de riu per A.A.S., prèvia extracció amb MIBC. Aplicació a la determinació de Cu(II) a les aigües del riu Congost.

3. ASPECTES TEÒRICS DE L'EXTRACCIÓ

3.1. Distribució d'un reactiu monoprotonic. Càlcul de les constants d'acidesa i de distribució

La constant de distribució, K_d , d'una substància àcida monoprotonica és definida com la relació entre les concentracions de reactiu a la fase orgànica i a la fase aquosa.

$$K_d = \frac{[\text{HL}]_o}{[\text{HL}]_w} \quad \text{per a l'equilibri } [\text{HL}] \rightleftharpoons [\text{HL}]_o \quad (3.1)$$

la raó de distribució D és el quocient

$$\frac{[\text{HL}]_o}{[\text{HL}]_w}, \text{ on } [\text{HL}]_o \text{ i } [\text{HL}]_w$$

són les concentracions analítiques a les respectives fases. Sempre que no hi hagi polimerització a la fase orgànica, tenim només l'espècie monòmera (HL), i la raó de distribució és

$$D = \frac{K_d}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} \quad (3.2)$$

$$\text{Per a valors } 1 \gg \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \text{ el valor } D = K_d \quad (3.3)$$

$$\text{Per a valors } 1 \ll \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \quad D \text{ val } \frac{K_d [\text{H}^+]}{K_a} \quad (3.4)$$

El logaritme de l'expressió (3.3) dóna el valor del $\log K_d$; d'altra banda, fent la intersecció entre els logaritmes d'aquestes rectes hom troba gràficament el valor de $\text{p}K_a = \text{pH}$. El mètode de les corbes normalitzades proposat per Dyrssen¹⁰ per a obtenir el valor de $\text{p}K_a$ i $\log D$ és el que hom utilitza en aquest estudi.

El mètode de les corbes normalitzades fa ús de les variables normalitzades D^* i u definides com

$$D^* = \frac{D}{K_d} \quad u = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

i traient logaritmes a les dues expressions anteriors, hom obté:

$$\log K_d = \log D - \log D^*$$

$$\log K_a = \log [\text{H}^+] - \log u$$

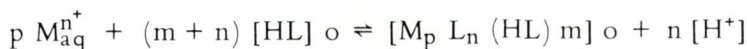
L'expressió (3.2) és ara:

$$D = \frac{1}{1 + u}$$

Hom representa $\log D$ en funció de $\log u$ on u és un nombre natural. Hom superposa el gràfic obtingut en el gràfic on hi ha representat el valor de pH que correspon al $\log u = 0$ i el valor de $\log D = 0$. Quan $\log D = 0$, hom obté que el valor de pK_a és igual al pH.

3.2. Distribució dels complexos metàl·lics. Càlcul de la constant d'extracció i l'estequiometria del complex

La distribució dels complexos formats pels reactius orgànics monoprotonics tals com l'hexil, amb els ions metàl·lics quan hom els distribueix entre una fase aquosa i orgànica, és fonamentada per l'equilibri



La constant d'aquest equilibri heterogeni és la constant d'extracció, expressada com

$$K_{p, m, n} = \frac{[M_p L_n (HL)_m]_o [H^+]_o^n}{[M^{n+}]_p [HL]_o^{(m + n)}} \quad (3.5)$$

El paràmetre que hom obté a partir de les dades experimentals és la raó de distribució. Prenent les espècies neutres com les úniques extraïbles, i condicions de treball àcides on els hidroxocomplexos són menyspreables, la raó de distribució

$$D = \frac{C_{Mo}}{C_{Mw}} = \frac{\sum_p \sum_m \sum_n p [M_p L_n (HL)_m]_o}{[M^{n+}]_p} \quad (3.6)$$

La combinació de les expressions (3.5) i (3.6), suposant la no influència de la concentració de metall, per al qual el valor de p és 1, dóna una expressió de D com ara

$$D = \frac{K_{p, m} (HL)_o^{(m + n)}}{[H^+]_o^n} \quad (3.7)$$

Fen variables el pH o la concentració de reactiu a la fase orgànica, trobaren el valor de "n", la constant d'extracció i "m".

Hom pot refinar aquests valors emprant un mètode de càlcul numèric¹¹ partint d'una funció com ara la (3.8)

$$(\log D_{\text{teòric}} - \log D_{\text{experimental}}) = f(k_1, k_2, k_3 \dots) \quad (3.8)$$

on $k_1, k_2, k_3 \dots$ són constants d'estabilitat desconegudes, per a diferents espècies per a les quals hom creu possible llur existència. En el cas òptim la funció serà igual a zero i el valor experimental coincidirà amb el teòric. El programa minimitza la diferència màxima, amb què modifica les constants desconegudes; successivament aniran apareixent valors màxims, els quals es van minimitzant fins que aquests es fan mínims. Les constans que donen aquests mínims són les que el programa considera millors per a aplicar el mètode proposat a les dades experimentals.

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentació

- Espectofotòmetre Beckman Acta MVII de doble feix amb registrador automàtic i cubetes de quars d'un cm. de camí òptic.
- pH-metre Radiometer pHM 64, amb elèctrode combinat de vidre i calomelans saturat GK 2401 B.
- Espectofotòmetre d'absorció atòmica de doble feix, Perkin Elmer mod. 4000. Amb lampàdes de càtode buit de cadmi o coure.
- Agitador mecànic amb bany termostatitzat, de la marca Cenco. Moviment de rotació de 50 cicles. min^{-1} .
- Centrífuga Labouge II.

4.2. Reactius

- Sal sòdica de la N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ que és obtinguda a partir d'una solució àcida de la sal potàssica $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$ (BASF) per extracció de l'àcid lliure amb èter i reextracció desde la capa etèrea a l'aquosa per tractament amb NaOH. La sal sòdica en estat sòlid es obtinguda fent canvi de solvent amb dioxà.¹² El fet de dur a terme aquest treball amb àcid perclòric ha fet necessari el canvi de catió.

• Les solucions de coure(II) i cadmi(II) d'1g.1⁻¹ respectivament han estat obtingudes a partir de coure metàl·lic i cadmi en pols (qualitat R.A). Hom ha dissolt els metalls en la mínima quantitat d'àcid perclòric concentrat i en calent. La solució de coure(II) ha estat valorada gavi-mètricament amb salicildioxima.¹³ El cadmi és considerat patró primari.

• La sal cúprica de la N-nitroso N-ciclohexilhidroxilamina és obtinguda afegint, a una solució d'hexil concentrada, una solució ben concentrada de coure neutralitzada amb NaOH. Hom obté un precipitat que és filtrat al buit, rentat amb aigua i assecat a l'estufa a 100°C durant una hora. Hom valora el coure(II) per A.A.S., dissolvent-lo prèviament amb HNO₃.

- Metil isobutil cetona PRS (Panreac).
- Butilglicol PRS (Panreac).
- Àcid perclòric (Merck).
- Perclorat sòdic. Obtingut a partir de NaClO₄ · H₂O de la casa Carlo Erba, assecat a l'estufa a 100°C.
- Solució reguladora d'acetats a pH 4. Hom dissol 4.16 g de NaOH en aigua, i hi afegeix 28.68 cc d'àcid acètic. Cal enrasar-lo a 250 cc amb aigua.

4.3. Procediments

4.3.1. Distribució de l'hexil

4.3.1.a. Tècnica de la distribució de l'hexil

En matrassos aforats de 25 cc, hom posa HClO₄-NaClO₄ per tal de tenir l'acidesa desitjada i la força iònica 0.1M, i un volum de solució d'hexil. 10 cc de la solució aquosa anterior són extrets amb 10 cc de MIBC a 25°C i durant 15 minuts d'agitació. Hom mesura la concentració de l'esmentat reactiu present a la fase aquosa després de l'extracció i el que hi havia a la solució inicial, emprant el mètode colorimètric que hom descriu a l'apartat 4.3.1.b. El valor del log D és

$$D = \frac{A_{di} - A_{fa}}{A_{fa}}$$

A_{di} absorbància dissolució inicial.

A_{fa} absorbància fase aquosa.

4.3.1.b. Determinació de l'hexil en H₂O saturada de MIBC

En un matràs aforat de 25 cc hom posa HClO₄ per tal de tenir-ne 0.1M, un volum de solució d'hexil i 5 cc de butilglicol. Hom hi addiciona Fe(III) per tal de tenir-ne 100 mg.l⁻¹. Hom enrasa amb l'aigua saturada de MIBC. Hom fa un blanc en el qual no hi ha l'hexil. Les lectures de l'absorbància són dutes a terme 15 minuts després d'haver format el complex. Hom fa la lectura a 418 nm.

4.3.2. Tècnica de distribució dels complexos de l'hexil amb Cu(II) i Cd(II) en el sistema d'aigua-MIBC. Mesurament dels metalls per A.A.S.

En tubs d'extracció, hom posa HClO₄-NaClO₄ per tal d'aconseguir l'acidesa desitjada i la força iònica 0.1M, el Cu(II), una concentració coneguda d'hexil i aigua saturada de MIBC per arribar al volum de 10 cc i 10 cc de MIBC. Hom ho agita durant 10 minuts a 25°C i a continuació ho centrifuga. Hom mesura el pH a la fase aquosa i el Cu(II) en les dues fases per la tècnica d'absorció atòmica.

Els mesuraments de Cu(II) a la fase aquosa es refereixen a uns patrons de Cu(II) en medi perclòric 0.1M. El Cu(II) a la fase orgànica es refereix a uns patrons fets amb sal cúprica de l'hexil i dissolta amb MIBC. El valor de D es troba per

$$D = \frac{[M^{n+}]_o}{[M^{n+}]_w}$$

[Mⁿ⁺]_o concentració de metall a la fase orgànica després de l'extracció.

[Mⁿ⁺]_w concentració de metall a la fase aquosa després de l'extracció.

Per al Cd(II) hom segueix el mateix procés; i hom troba la concentració de Cd(II) a la fase orgànica per diferència.

4.3.3. Determinació de traces de Cu(II) en aigües de riu

Hom pren 100 cc d'aigua en un embut d'extracció, 2 cc de tampó d'acetats, 1 cc d'hexil 0.1M i 10 cc de MIBC saturada d'aigua. Hom ho agita durant 1 minut i en separa les fases. De la mateixa manera hom

prepara uns patrons entre 10 i 500 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a la fase aquosa, i un blanc. Hom mesura les fases orgàniques per A.A.S.

Presa de mostra:

Prenen la mostra barrejant aigua de tres punts diferents i en horitzontal; recullin 8 litres, dels quals en filtrem 2 litres ($0.45\ \mu\text{m}$ de porositat, Whatman GF/C). Els acidifiquem amb HNO_3 concentrat (Carlo Erba R.A) i els guardem a la nevera a -11°C .

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. Distribució de l'hexil

5.1.1. Establiment d'un nou mètode colorimètric per a la determinació de l'hexil

La banda d'absorbància a 224-226 nm de la MIBC fa impossible la determinació directa de l'hexil per espectroscòpia d'ultraviolat. Per tant, hom ha establert un mètode colorimètric per a la seva determinació amb Fe(III) basant-se en l'estudi dut a terme per Buscarons i Canela,¹ on determinen Fe(III) amb un excés d'hexil.

En medi àcid i en presència de butilglicol, el complex de Fe(III) amb l'hexil presenta un màxim d'absorbància a 418 nm. Aquest és estable a partir del primer minut per a solucions 0.1M en HClO_4 , i a partir del minut 12 per a solucions 0.3M. La lectura és estable fins i tot al cap de 45 minuts en ambdós casos, (fig. 2). A la mateixa fig.

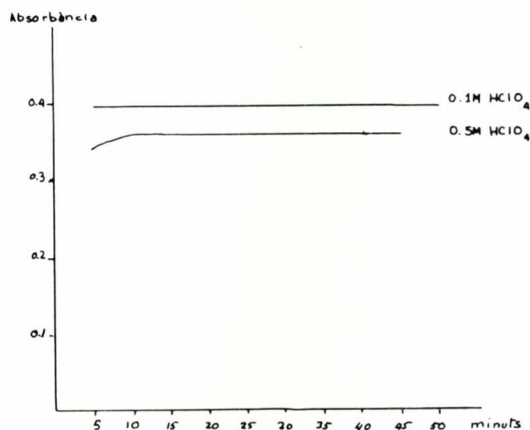


Fig. 2. Estabilitat del complex Fe(III)-hexil en funció del temps.

hom pot veure que un augment de l'acidesa provoca una disminució en el valor de l'absorbància.

La llei de Lambert-Beer és estudiada per a una concentració de 0 a 150 mg.l^{-1} d'hexil (fig. 3). No estudiem més enllà d'aquesta concentració per tal de tenir sempre un excés de Fe(III) , el qual, a concentracions més grans de 100 mg.l^{-1} , presenta coloració groga.

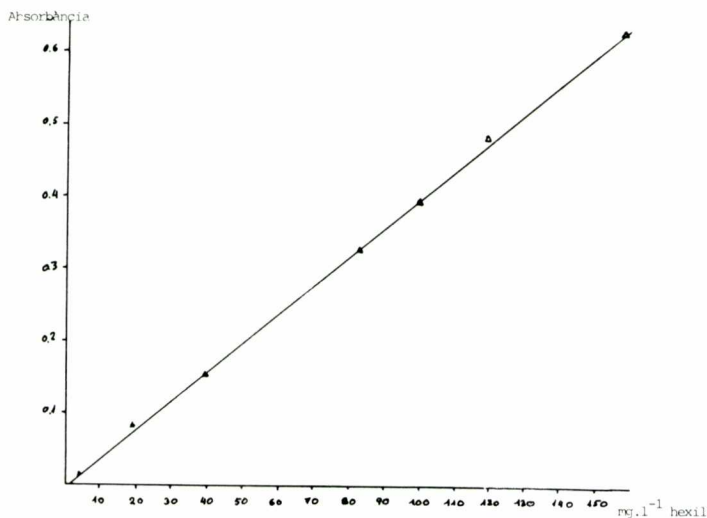


Fig. 3. Variació de l'absorbància en funció de la concentració d'hexil. Acidesa 0.1M en HClO_4 .

La MIBC és la l'única interferència que hom ha tingut en compte, ja que la finalitat de l'establiment d'aquest mètode ha estat de disposar d'un mètode ràpid i còmode per a l'estudi de l'equilibri de distribució de l'hexil en el sistema d'aigua-MIBC.

La precisió del mètode és ± 0.26 expressat com a error de mesurament per a un límit de confiança del 95%, 9 graus de llibertat i la t de Student de 2.26. L'absortivitat, ϵ , per a una concentració de $6.05 \cdot 10^{-4}$ M d'hexil i 1 cm de camí òptic, val $\log = 2.84$.

5.1.2. Estudi de distribució de l'hexil en funció del pH

El comportament de l'hexil és el que calia esperar com a àcid monoprotonic, i presenta un ampli interval de pH per al qual l'extracció és màxima i una zona on el pendent és -1 (fig. 4). El pH i la força iònica han estat regulats amb $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$.

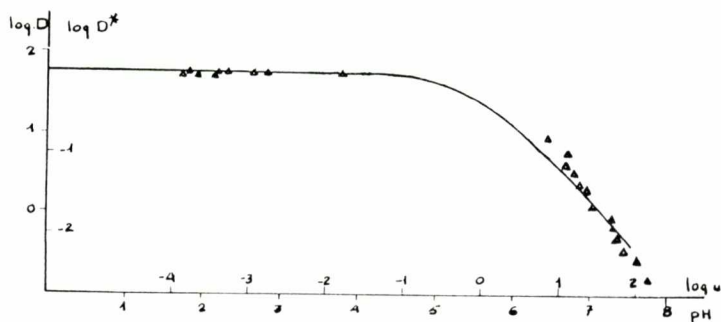


Fig. 4. Variació de la raó de distribució amb el pH regulat amb HClO_4 - NaClO_4 .

A la fig. 5 hi ha dibuixades les corbes de distribució en les quals; hom ha emprat solucions reguladores de fosfats i acetats, preparades segons el mètode proposat per Cerdà i Mongay.¹⁴ Aquests corbes no poden ésser considerades bones a causa de la interferència dels citats anions a la colorimetria. Si més no, l'ús de solucions reguladores millora els resultats, pel que fa a la mesura del pH, tot disminuint la dispersió dels punts experimentals. El pendent de la recta és millor.

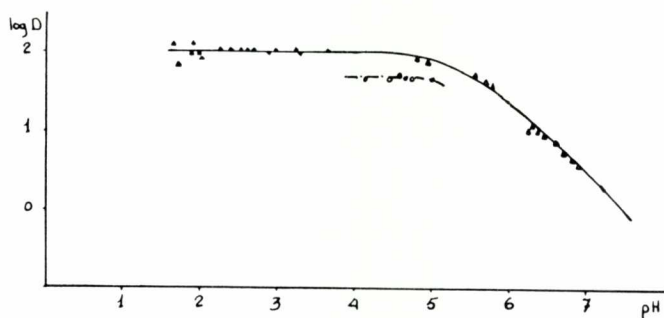


Fig. 5. Variació de la raó de distribució amb el pH ---- en presència de fosfats, -.-.- en presència d'acetats.

5.1.3. Estudi de la distribució en funció de la concentració de reactiu

Mantenint un valor de pH dins la zona de màxima extracció i prenent com a variable la concentració de l'hexil, obtenim (taula I) uns valors de $\log D$ constants. Això indica la no formació d'espècies polímeres a la fase orgànica, extraient únicament el monòmer HL.

TAULA I

Variació de la raó de distribució amb la concentració d'hexil

hexil M	log D	pH d'extracció
1.70 10^{-2}	1.74	2.375
1.59 10^{-2}	1.73	2.119
1.52 10^{-2}	1.76	2.172
1.46 10^{-2}	1.76	2.296
1.40 10^{-2}	1.72	2.177
1.00 10^{-2}	1.76	2.006
9.80 10^{-3}	1.68	1.991
9.60 10^{-3}	1.71	1.991
9.40 10^{-3}	1.68	1.979

5.1.4. Constants de distribució i d'acidesa

Hom emprà el mètode de les corbes normalitzades proposat per Dyrssen¹⁰ per a trobar el valor de la constant de distribució i d'acidesa de l'hexil a partir de la representació gràfica del log D enfront del pH (fig. 4), superposada amb una corba normalitzada de log D enfront del log u. Hom n'obté els valors següents:

$$\log D = 1.76$$

$$\text{pK}_a = 5.60$$

El valor espectrofotomètric trobat per Buscarons i Canela¹⁵ era de 5.58.

5.2. Distribució dels complexos de l'hexil amb Cu(II) i Cd(II) en el sistema d'aigua-MIBC

5.2.1. Establiment de les condicions per a determinar Cu(II) i Cd(II)

Per a l'estudi de distribució dels complexos de l'hexil amb Cu(II) i Cd(II) hom ha emprat l'espectroscòpia d'absorció atòmica, com a mètode analític per a determinar el metall que ha quedat distribuït entre la fase aquosa i l'orgànica. Per tal de portar a terme aquest estudi han estat establertes les condicions òptimes de treball.

El Cu(II) en medi aquós és mesurat a partir d'una solució d'aquest metall en medi 0.1M de HClO_4 i aigua saturada de MIBC. A la fase orgànica és estudiat a partir del complex hexil-coure dissolt en MIBC. El Cd(II) és estudiat tan sols en medi aquós.

A la taula II hi ha les condicions òptimes de treball per a ambdós metalls. I a la taula III hi ha els fluxos de gasos per a dues fases. Amb aquestes condicions de treball hom obté els intervals de linealitat i les millors rectes ajustades pel mètode dels mínims quadrats, que figurem a la taula IV.

TAULA II
Condicions òptimes de treball

	Coure	Cadmi
λ nm	324.8	228.9
Intensitat làmpada	15mA	4mA
Escletxa	0.7	0.7
Posició cremador	6	7
Corrector fons	no	si

TAULA III
Fluxos de gasos

<i>fase aquosa</i>	<i>Aire</i>	16 l.min ⁻¹
	<i>Acetilè</i>	2.0 l.min ⁻¹
<i>fase orgànica</i>	<i>Aire</i>	16 l.min ⁻¹
	<i>Acetilè</i>	1.5 l.min ⁻¹

5.2.2. Estudi de la distribució del complex hexil-coure

a) Efecte del temps i la força iònica

El complex hexil-coure distribuït en el sistema d'aigua-MIBC arriba a l'equilibri en un temps molt curt. A partir d'un minut d'agitació, mínim temps estudiat, l'extracció ja és completa (taula V). La influència de la força iònica és nul·la, tal com podem veure a la taula VI. En ambdós estudis el pH d'extracció ha estat d'1.1.

TAULA IV

Linealitat i rectes ajustades per mínims quadrats

	interval lineal-litat mg.l	r	a ₀	m
<i>Cd(II) fase aquosa</i>	0 – 2.200	0.9997	0.0025	0.1093
<i>Cu(II) fase aquosa</i>	0 – 5.861	0.9999	0.0013	0.062
<i>Cu(II) fase orgànica</i>	0 – 5.759	0.9999	0.0044	0.1998

^r Coeficient de regressió.
^{a₀} Ordenada a l'origen.
^m Pendent de la recta

TAULA V

Rendiment de l'extracció en funció del temps. (Hexil-Coure)

temps min.	rendiment %	log D
1	16.12	– 0.703
2	16.12	– 0.709
3	16.35	– 0.696
4	15.97	– 0.707
5	15.80	– 0.711
10	16.20	– 0.707
15	15.65	– 0.716
20	16.80	– 0.708

TAULA VI

Rendiment de l'extracció en funció de la força iònica (Hexil-coure)

Força iònica M	Rendiment %	log D
0.05	15.76	– 0.712
0.1	15.90	– 0.702
0.3	16.09	– 0.700
0.5	16.25	– 0.699
1	16.29	– 0.699

b) *Efecte de la concentració de coure*

Pel que fa a l'estudi de la distribució variant la concentració de coure, podem afirmar que l'extracció és independent de la concentració d'aquest metall (taula VII). Això ens assegura, només, l'existència del quelat mononuclear, tal com calia esperar per a concentracions més petites de 10^{-3} M.

TAULA VII

Raó de distribució de funció de la concentració de Cu(II)

<i>pH</i> d'extracció	<i>log D</i>	<i>mg.l</i> ⁻¹ Cu(II)
1.026	- 0.706	3.908
1.024	- 0.693	5.861
1.016	- 0.704	7.816
1.018	- 0.712	9.769
1.019	- 0.698	11.723
1.004	- 0.710	15.632

c) *Efecte de la concentració d'hexil*

Aquest estudi ha estat dut a terme fent tres sèries de diferents concentracions de reactiu. Dins cada sèrie hom ha variat l'acidesa i ha mantingut constant la concentració de l'hexil i la del coure. A la fig. 6 hi ha dibuixat els punts experimentals i les tres rectes ajustades pel

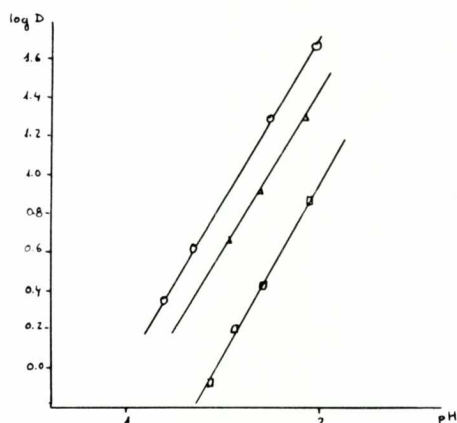


Fig. 6. Variació de la distribució amb el pH, per al complex hexil-coure en el sistema d'aigua-MIBC. 10^{-2} M, $2 \cdot 10^{-2}$ M, $3 \cdot 10^{-2}$ M d'hexil.

mètode dels mínims quadrats. El paral·lelisme de les tres rectes entre elles mostra que no hi ha formació d'espècies polímeres a la fase orgànica. Així, doncs, l'única espècie que forma el metall a la fase orgànica és CuL_2 .

d) Efecte del pH

A la fig. 7 hi ha representats els valors de $\log D$ enfront del pH, obtinguts per a unes concentracions constants d'hexil (10^{-2} M) i coure (7.816 mg.l^{-1}). En aquest interval de pH, on ha estat dut a terme l'experiment, hom obté un valor del pendent d'1.95, valor proper a 2, i és el que calia esperar per a un metall divalent com és el coure.

El complex que forma el Cu(II) amb l'hexil és extret amb MIBC amb un rendiment d'extracció gran a partir de pH 2.5. No és possible determinar a partir de quin pH l'extracció és màxima, ja que el mètode de què hom disposa no és prou sensible per a detectar les petites quantitats de metall que hagin pogut quedar a la fase aquosa.

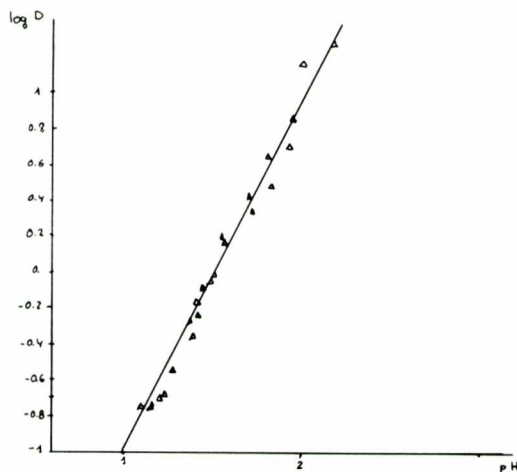


Fig. 7. Variació de la raó de distribució amb el pH, per al complex hexil-coure en el sistema d'aigua-MIBC.

e) Estequiometria del complex i constant d'extracció

La recta que hom obté a partir de les dades experimentals representades a la fig. 7, pot ésser ta

$$\log D = -2.9449 + 1.9520 \text{ pH} \quad (5.1)$$

Si hom compara aquesta recta experimental amb la teòrica

$$\log D = \log K_{m,n} + (m + n) \log HL_o + n \text{ pH}$$

hom obté que el valor de "n" val 1.95.

Fent variable la concentració de reactiu a la fase orgànica i mantenint constant l'acidesa (entre 1.1 i 1.2), la força iònica (0.1M) i la concentració de coure(II) (7.816 mg.l⁻¹), obtenim la variació de la raó de distribució amb la concentració d'hexil. La quantitat de reactiu a la fase orgànica por ésser trobada a partir de les dades de les constants d'acidesa i distribució, donades a l'apartat 5.1.4. La concentració de reactiu a la fase orgànica s'expressa per:

$$[HL]_o = C_T - [HL] - [L^-] - 2 C_{Mo}$$

i posant-lo en funció de les constants d'acidesa i raó de distribució, tenim

$$[HL]_o = \frac{C_T - 2 C_{Mo}}{1 + \frac{1}{K_D} \left(1 + \frac{K_a}{H^+}\right)}$$

C_{Mo} concentració de metall a la fase orgànica

C_T concentració analítica d'hexil.

A la taula VIII hi ha els valors de $\log D - 2 \text{ pH}$ enfront del $\log [HL]_o$.

TAULA VIII

Variació de la raó de distribució en funció de la concentració d'hexil (10⁻²M)

pH	log D	HL o.10 ⁻² M	log HL o	log D-2 pH
1.087	- 0.744	1.20	- 1.921	- 2.920
1.097	- 0.578	1.40	- 1.854	- 2.772
1.141	- 0.185	1.76	- 1.753	- 2.467
1.130	- 0.220	1.80	- 1.745	- 2.480
1.150	- 0.077	2.00	- 1.699	- 2.377
1.164	0.087	2.40	- 1.680	- 2.241
1.183	0.142	2.60	- 1.585	- 2.224
1.189	0.219	2.80	- 1.553	- 2.159
1.199	0.305	3.00	- 1.523	- 2.093

La recta que hom obté pel tractament d'ajust de mínims quadrats és la següent:

$$\log D - 2 \text{ pH} = 2.20226 \log [\text{HL}]_o + 1.0131$$

i associant-lo amb la recta teòrica

$$\log D - 2 \text{ pH} = (m + n) \log [\text{HL}]_o + \log K_{m,n}$$

el valor de $(m + n)$ s'aproxima a 2. Hom pot dir que el valor de "m" és 0, perquè no es formen espècies polímeres. Per tant l'espècie a la fase orgànica és CuL_2 .

L'expressió (5.1) comparada amb una recta teòrica:

$$\log D = \log K_{m,n} + (m + n) \log [\text{HL}]_o + n \text{ pH}$$

Quan el valor de $\text{HL}_o = 10^{-2} \text{ M}$, $m = 0$ i $n = 2$, hom obté el valor de la constant d'extracció (mètode gràfic).

Hom fa el càlcul de la constant d'extracció pel mètode numèric a partir de la suposició de l'existència a la fase aquosa de les espècies 1:1 i 1:2, i de l'espècie 1:2 a la fase orgànica; totes amb constants desconegudes. A partir dels valors de les constants obtingudes, hom pot calcular el valor de la constant d'extracció. Els valors de la constant d'extracció obtinguda pels mètodes gràfic i numèric són els següents:

mètode gràfic: $\log K_{m,n} = 1.06$

mètode numèric: $\log K_{m,n} = 1.08$

5.2.3. Estudi de la distribució del complex hexil-cadmi

Estudiem aquesta distribució en uns temps d'agitació de 5, 10 i 15 minuts, i obtenim un rendiment semblant en tres casos (taula IX).

TAULA IX
Rendiment de l'extracció en funció del temps (Hexil-Coure)

temps min.	rendiment %
5	23.59
10	22.93
15	22.50

A la taula X hi ha la variació de la distribució amb el pH. El rendiment de l'extracció és molt baix en la zona de màxima extracció; per tant, la possibilitat de la utilització de l'hexil com a agent extractant per al cadmi és pràcticament nul·la.

TAULA X

Variació de la raó de distribució amb el pH (Hexil-Cadmi)

pH	log D
3.193	– 2.299
4.734	– 1.996
5.542	– 1.690
6.202	– 1.302
6.540	– 0.845
6.474	– 0.857
6.914	– 0.673
6.940	– 0.463
6.995	– 0.436
7.162	– 0.402
7.323	– 0.402
7.258	– 0.402
7.459	– 0.402
7.399	– 0.402
7.500	– 0.402

5.3. Establiment d'un nou mètode per a la determinació de Cu(II) en aigües de riu. Aplicació a la determinació de Cu(II) a les aigües del riu Congost

5.3.1. Establiment del mètode

Per a l'establiment del mètode ha estat emprada una solució reguladora d'acètic-acetat per tal de mantenir el pH constant a 4, on l'extracció és màxima. L'àcid acètic té un pK_a proper al de l'hexil, i les constants de formació del $Cu(Oac)^+$ i $Cu(OAc)_2$ són petites,¹⁶ condicions indispensables per a ésser emprat em solucions reguladores per a aquests casos.

Ha estat estudiat el compliment de la llei de Beer a l'interval de concentracions compreses entre 9.769 ug.l^{-1} i $488.450 \text{ ug.l}^{-1}$ a la fase aquosa. La millor recta que ajusta els valors experimentals aplicant el

mètode dels mínims quadrats és la següent:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0.00087 \text{ ordenada a l'origen} \\ m &= 0.0014 \text{ pendent} \\ r &= 0.9996 \text{ coeficient de regressió} \end{aligned}$$

A la fig. 8 és representat el valor de l'absorbància llegida a la fase orgànica enfront de la concentració de metall a la fase aquosa.

A la taula XI hi ha els valors de la precisió, expressada en termes de la desviació estàndard relativa i l'exactitud expressada com a rendiment, havent emprat el mètode de les addicions conegudes. Hom

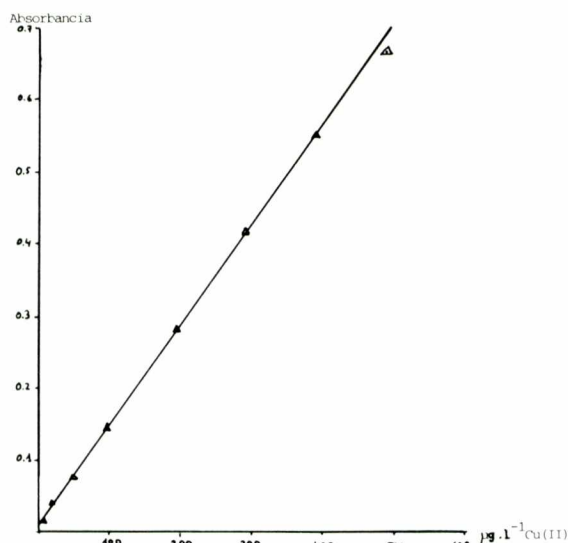


Fig. 8. Variació de l'absorbància a la fase orgànica en funció de la concentració de Cu(II) a la fase aquosa.

TAULA XI

Valors de la precisió, exactitud i límit de detecció. (a) hexil, (b) APDC

	(a)	(b)
Precisió	2.06 %	3.16 %
Exactitud	105.9 %	86.3 %
Límit detecció*	4.6 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0.82 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

*Expressat a la fase aquosa.

estableix el límit de detecció em la concentració de coure en solució que dona un senyal igual a tres vegades la desviació estàndard d'una sèrie de mesures fetes a diferents blancs i a la qual hom suma el valor mitjà de l'absorbància.¹⁷ Aquests paràmetres obtinguts per a l'hexil, emprat com a agent extractant per al coure, hom els compara amb els obtinguts en el mateix laboratori¹⁸ fent servir l'APDC.¹⁹

5.3.2. Determinació de Cu(II) en aigües del riu Congost

El riu Congost, el principal dels que formen el Besòs, travessa una zona altament industrialitzada. El cabal mitjà del riu l'any 1982 és de 2200 l.s⁻¹ l'hivern i de 500 a 700 a l.s⁻¹ els mesos d'estiu. Els punts de treball escollits (fig. 9) van des de les Franqueses fins al terme de Montmeló, 50 metres abans d'unir-se amb el riu Mogent. Els valors de la taula XII que obtenim de l'anàlisi de Cu(II) pel mètode que hom proposa, els comparem amb l'anàlisi duta a terme emprant APDC¹⁹ i pel mètode directe d'ICP-AES.

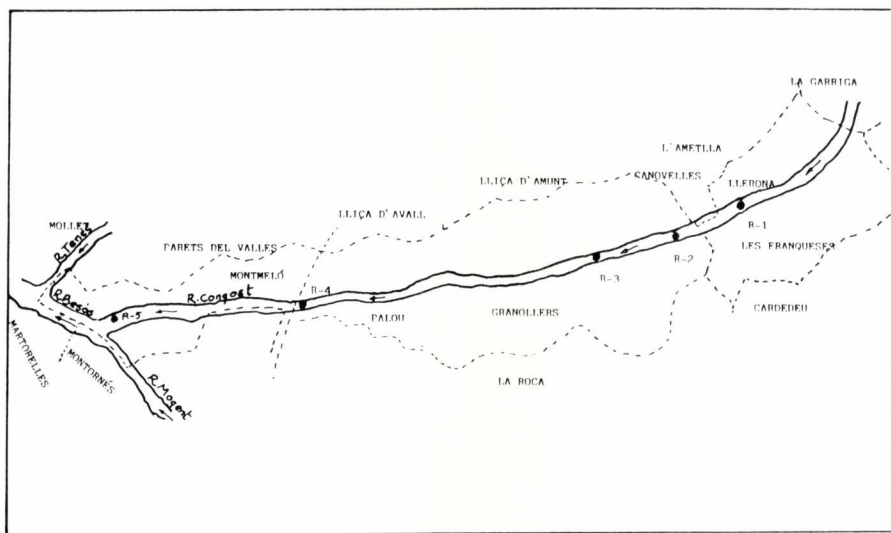


Fig. 9. Punts de presa de mostra i anàlisi de les aigües del riu Congost.

TAULA XII

Anàlisi de Coure(II) expressat en $\mu\text{g.l}^{-1}$ en les aigües del riu Congost

		amb N-nitr...	amb APDC ²⁶	amb ICP ²⁶
		$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$
JULIOL	R-1	3.8	5.4	4.1
	R-2	13.7	16.9	20.0
	R-3	8.2	8.8	7.7
	R-4	14.7	25.0	29.6
	R-5	5.3	6.1	3.8
SETEMBRE	R-1	5.9	4.7	6.6
	R-2	14.2	11.5	14.4
	R-3	91.1	81.9	96.7
	R-4	43.9	40.6	47.1
	R-5	11.4	5.4	13.1
OCTUBRE	R-1	8.9	1.4	0
	R-2	24.2	16.2	20.0
	R-3	28.7	21.0	25.7
	R-4	8.9	4.1	5.7
	R-5	11.6	4.7	6.3
NOVEMBRE	R-1	5.6	3.4	3.5
	R-2	7.7	6.1	3.8
	R-3	25.0	20.3	23.9
	R-4	25.0	18.9	21.0
	R-5	12.8	8.8	8.0
DESEMBRE	R-1	6.1	4.1	3.7
	R-2	7.2	2.7	4.5
	R-3	11.7	6.8	8.2
	R-4	21.9	18.9	23.2
	R-5	6.7	4.7	5.1

ABREVIATURES

A.A.S.	Espectroscòpia d'absorció atòmica
ICP-AES	Espectroscòpia d'emissió atòmica – plasma acoblat per inducció
MIBC	Metil isobutil cetona
APDC	Amino pirrolidin ditiocarbamato
D	Raó de distribució
K _a	Constant d'acidesa
K _d	Constant de distribució
K _{m,n}	Constant d'extracció

BIBLIOGRAFIA

1. F. BUSCARONS, J. CANELA. *Anal. Chim. Acta.*; 67, 349 (1973).
2. BAUDISCH. *Chem-Ztg.*; 33; 1.928 (1909).
3. MEUNIER. *Compt. Rend.*; 199, 1.250 (1934).
4. FURMAN, MASON, PEKOLA. *Anal. Chem.*; 21, 11 (1949).
5. STARY. *Anal. Chim. Acta.*; 29, 545, 1963.
6. NADEZHDA, IVANOVA. *Khim. Zh.*; 46, 1.315 (1980).
7. A. D. SHENDRIKAR. *Talanta.*; 16; 51 (1969).
8. PETRUKHIN, KOLYCHEVA. *Zh. Analit. Khim.*; 35, 1.478 (1980).
9. F. BUSCARONS, J. CANELA. *Anal. Chim. Acta.*; 70, 113 (1974).
10. D. DRYSEN. *Acta Chem. Scand.*; 11; 1.771 (1957).
11. J. R. IVERN. Comunicat personal.
12. J. CANELA. *Tesi Doctoral*.
13. VOGEL'S. "Textbook of Quantitative inorganic analysis". 4^a Ed. Longmans, Londres.
14. V. CERDÀ, C. MONGAY. *Anales de Química*.
15. F. BUSCARONS, J. CANELA. *Anal. Chim. Acta.*; 71, 468 (1974).
16. L. MEITES. "Handbook of Analytical Chemistry". Mc. Graw-Hill. Nova York (1963).
17. C. R. PARKER. "Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy". Varian Techtron. Springuda, Austràlia.
18. R. RUBIO, X. HUGUET, G. RAURET. *Water Res.*; 18, 423 (1984).
19. APHA. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 4^a Ed. American Public Health Association, Nova York (1975).