

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO AZUL DE FOSFOMOLIBDENO INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL MEDIO Y TIEMPO DE DESARROLLO DEL COLOR

ALICIA IORIO, ALICIA RENDINA, C. PORCELLI, M. BARGIELA
L. GORGOSCHIDSE.¹

Recibido: 16/09/91

Aceptado: 28/11/91

RESUMEN

La acidez del medio y el tiempo de desarrollo del color se analizaron como posibles factores responsables de la poca estabilidad del complejo azul de fosfomolibdono en la determinación del fósforo.

El estudio se realizó utilizando distintas concentraciones finales de ácidos sulfúrico y distintos tiempos, a una temperatura constante de 20 °C; observándose que las concentraciones óptimas de medición se obtienen para 0,5N, en el intervalo de tiempo comprendido entre 30 y 45 minutos.

Palabras clave: estabilidad, complejo azul de fosfomolibdono, acidez.

SUMMARY

The medium acidity, and the time of colour developing, were analyzed as possible factor that influence in the low stability of the molybdenum blue complex formed in the phosphorus determination.

The study was realized using different concentration of sulfuric acid and differents times of measurements, at a constant temperature (20°); it was observed that the optimun conditions were for a sulfuric acid concentration 0,5N, in the lapses of times within 30 and 45 minutes.

Key words: stability - molybdenum blue complex - acidity

INTRODUCCION

La medición absorciométrica del complejo azul de fosfomolibdono es ampliamente usada

para la determinación de fósforo en muestras de suelos y plantas.

Según la modificación del ácido fosfomolibdico original que se produzca, se forman

¹Cátedra de Química Analítica. Facultad de Agronomía. UBA. Avda. San Martín 4453 (1417). Buenos Aires. - Argentina -

distintos azules de fosfomolibdeno (Hahn y Schmidt, 1962; El Shamy e Iskander, 1973; Cotton, g., Wilkinson, 1974). A su vez, la clase y cantidad de reductor, además de otras condiciones (temperatura, tiempo, pH) tiene una fuerte influencia en la intensidad del color (Jackson, 1976).

Por lo antedicho, la interpretación del producto de reducción resulta ser compleja y requiere un severo ajuste de las variables involucradas.

Se ha buscado en el presente trabajo mediante el estudio de la acidez del medio y el desarrollo de color, las condiciones óptimas de determinación

MATERIALES Y METODOS

La determinación de fósforo se llevó a cabo mediante la medición de la absorbancia del complejo azul de fosfomolibdeno en un espectrofotómetro de absorción molecular a 680 nm.

El reductor utilizado fue el ácido 1 amino - 2 naftol - 4 sulfónico (Chapman y Pratt, 1979).

En matraces de 50 ml se tomaron alícuotas de un patrón de fósforo de 20 $\mu\text{g/l}$ de forma tal de obtener una serie de soluciones finales de 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 5,6 y 7,0 $\mu\text{g/l}$. A cada uno de ellos se agregó 5ml de molibdato de amonio al 2,5 %. Luego se procedió a ajustar el pH lográndose cuatro series en las cuales las normalidades finales de ácido sulfúrico fueron de 0,5; 0,7; 1,0 y 1,3. Las mediciones se realizaron en distintos lapsos.

RESULTADOS Y DISCUSION

De los cuadros N°1 y N°2 se observa que la absorbancia medida para cada serie dentro

(2) Según relación Tyuman-Lothian el ámbito de absorbancia para trabajar con bajo error fotométrico es de 0,155 a 0,900

de cada patrón aumenta en forma **continua** a través del tiempo, correspondiendo **mayores** concentraciones de ácido sulfúrico en el medio.

Las altas normalidades: 1,0 y 1,3N, inciden **negativamente** en el desarrollo de color, debido a esto no fue posible obtener lecturas antes de 30 y 60 minutos respectivamente, presentando valores de absorbancia muy bajos (menores de 0,155, zona de alto error fotométrico (2)). Presuntamente la mayor acidez del medio estaría afectando al reductor, igual comportamiento se observó con otros reductores orgánicos como la hidroquinona (Fiske y Subbarow, 1925).

A mayor tiempo la serie 1,0N presenta, a partir del intervalo de tiempo de 120 a 210 minutos, menores coeficientes de variación y por lo tanto una mayor estabilidad. Sin embargo, no es suficiente para asegurar la precisión y rapidez requerida por un método analítico de determinación.

Al trabajar con menor acidez, 0,5 y 0,7N, la variación en la intensidad del color es notablemente menor. En general para la mayoría de los patrones en ambas concentraciones, la mínima variación se encuentra entre 30 y 45 minutos, siendo mayor la repetibilidad y confiabilidad para la serie 0,5N.

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados expuestos anteriormente se observa que para una acidez alta no hay un intervalo de estabilidad confiable para la medición, aún aumentando los tiempos, siendo además el desarrollo de color muy escaso. Las mediciones de absorbancias para patrones comprendidos entre 0,8 y 7 $\mu\text{g/ml}$ deben hacerse para 0,5N en H_2SO_4 y en un intervalo de tiempo entre 30 y 45 minutos; ya que aquí el error cometido es mínimo.

Cuadro N°1: Absorbancias promedio de dos mediciones para la serie de patrones de fósforo con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y medidos a distintos tiempos.

ppm P		0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	7.0
20	N H ₂ SO ₄	0.009	0.195	0.312	0.420	0.534	0.620	0.745	0.921
	t (min)	0.7	0.088	0.140	0.301	0.397	0.505	0.603	0.699
30	0.5	0.099	0.196	0.314	0.424	0.544	0.620	0.745	0.921
	0.7	0.092	0.190	0.305	0.403	0.523	0.620	0.721	0.938
	1.0	0.037	0.078	0.101	0.180	0.206	0.254	0.340	0.387
45	0.5	0.100	0.194	0.314	0.426	0.545	0.620	0.745	0.939
	0.7	0.097	0.194	0.305	0.404	0.523	0.630	0.721	0.939
60	0.5	0.106	0.208	0.319	0.428	0.545	0.638	0.756	0.959
	0.7	0.108	0.222	0.301	0.420	0.538	0.638	0.721	0.959
	1.0	0.063	0.123	0.173	0.276	0.310	0.314	0.456	0.534
	1.3	0.018	0.036	0.055	0.076	0.108	0.131	0.151	0.201
90	0.5	0.105	0.211	0.328	0.432	0.548	0.648	0.757	0.959
	0.7	0.102	0.248	0.328	0.426	0.561	0.668	0.745	0.979
	1.0	0.087	0.146	0.216	0.327	0.387	0.444	0.538	0.658
	1.3	0.022	0.041	0.076	0.108	0.137	0.174	0.198	0.268
120	0.5	0.105	0.215	0.330	0.456	0.565	0.657	0.769	0.979
	0.7	0.119	0.252	0.325	0.444	0.569	0.657	0.745	1.000
	1.0	0.092	0.187	0.292	0.409	0.468	0.523	0.638	0.782
	1.3	0.041	0.055	0.080	0.138	0.146	0.187	0.246	0.292
150	1.3	0.041	0.008	0.122	0.187	0.208	0.266	0.301	0.392
210	1.0	0.102	0.208	0.292	0.420	0.523	0.585	0.699	0.824
	1.3	0.061	0.102	0.181	0.276	0.284	0.347	0.398	0.553
240	1.0	0.114	0.215	0.310	0.444	0.527	0.620	0.745	0.886
280	1.0	0.102	0.206	0.321	0.444	0.545	0.634	0.757	0.921
300	1.0	0.123	0.235	0.347	0.468	0.565	0.638	0.782	0.939

Cuadro N° 2: Porcentajes de coeficiente de variación para la serie de patrones de fósforo en distintos lapsos y diferentes normalidades de ácido sulfúrico.

ppm de P		0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	7.0
0.5N	20-30	5.35	0.11	0.42	0.72	1.34	0.00	0.00	0.00
	30-45	0.64	0.72	0.07	0.23	0.14	0.00	0.00	1.42
	45-60	4.73	4.86	1.03	0.33	0.01	2.07	1.11	1.42
	60-90	1.00	1.18	1.99	0.63	0.34	1.06	0.04	0.00
	90-120	0.00	1.16	0.51	3.85	2.16	1.05	1.17	1.48
	120-150	3.45	21.46	0.93	1.18	2.41	1.93	2.25	1.49
0.7N	30-45	0.72	1.40	0.09	0.17	0.00	1.13	2.26	0.11
	45-60	4.86	9.53	1.03	2.70	1.96	0.93	0.00	1.42
	60-90	1.18	7.86	6.04	1.00	2.97	3.17	2.26	1.48
	90-120	10.70	1.10	0.65	2.85	0.99	1.07	0.00	1.52
	120-150	3.58	31.71	37.38	29.50	28.50	15.07	20.60	22.58
1.0N	60-90	22.99	11.66	15.32	12.04	15.70	24.14	11.63	14.69
	90-120	3.16	17.43	21.38	15.71	13.44	11.59	12.11	12.26
	120-210	7.67	7.35	0.00	1.93	7.75	7.94	6.45	3.65
	210-240	7.54	2.38	4.08	3.84	0.50	4.08	4.49	5.15
	240-280	7.27	2.96	2.51	0.00	2.46	1.56	1.16	2.71
1.3N	280-300	13.19	9.26	5.45	3.83	2.47	0.55	2.34	1.41
	60-90	15.94	8.78	21.80	24.84	16.08	20.02	19.20	20.25
	90-120	41.85	21.14	3.82	17.11	4.50	5.13	15.34	6.25
	120-150	0.17	21.80	29.50	21.56	24.79	24.68	14.15	20.67
150-210	27.19	21.22	27.30	27.05	21.97	18.64	19.54	23.91	

ALICIA IORIO *et al.*

BIBLIOGRAFIA

- 1) Chapman, H.D. y P.F. Pratt, 1979. *Método de análisis para suelos, plantas y aguas*. Editorial Trillas, México.
- 2) Jackson, M.L. 1976. *Análisis químico de suelos*. Editorial Omega, Barcelona.
- 3) Cotton, F.A. and Wilkinson, G. 1974. *Anorganische Chemie*. 3. Aufl Verlag Chemie, Weinwin 1016.
- 4) El Shamy, H.K. and M.F. Iskander, 1973. *Studies on some Heteropoly Blues*. I. The reduction of 12. Molybdophosphoric acid with stannous choride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 35: 1227-1237.
- 5) Hahn h. und G. Schmidt, 1962. *Über zwei reduzierte Formen der Molybdsyophodphotsäure und deren Salze*. *Die Naturwissenschaften*, 49:513
- 6) Fiske, C. and Subbarow, 1925. *The colorimetric determination of phosphorus*. *J. Biol Chem.*, 66 (2): 375-400.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
100.0	99.9	99.8	99.7	99.6	99.5	99.4	99.3	99.2	99.1	99.0	98.9	98.8	98.7	98.6	98.5	98.4	98.3	98.2	98.1	98.0	97.9	97.8	97.7	97.6	97.5	97.4	97.3	97.2	97.1	97.0	96.9	96.8	96.7	96.6	96.5	96.4	96.3	96.2	96.1	96.0	95.9	95.8	95.7	95.6	95.5	95.4	95.3	95.2	95.1	95.0	94.9	94.8	94.7	94.6	94.5	94.4	94.3	94.2	94.1	94.0	93.9	93.8	93.7	93.6	93.5	93.4	93.3	93.2	93.1	93.0	92.9	92.8	92.7	92.6	92.5	92.4	92.3	92.2	92.1	92.0	91.9	91.8	91.7	91.6	91.5	91.4	91.3	91.2	91.1	91.0	90.9	90.8	90.7	90.6	90.5	90.4	90.3	90.2	90.1	90.0	89.9	89.8	89.7	89.6	89.5	89.4	89.3	89.2	89.1	89.0	88.9	88.8	88.7	88.6	88.5	88.4	88.3	88.2	88.1	88.0	87.9	87.8	87.7	87.6	87.5	87.4	87.3	87.2	87.1	87.0	86.9	86.8	86.7	86.6	86.5	86.4	86.3	86.2	86.1	86.0	85.9	85.8	85.7	85.6	85.5	85.4	85.3	85.2	85.1	85.0	84.9	84.8	84.7	84.6	84.5	84.4	84.3	84.2	84.1	84.0	83.9	83.8	83.7	83.6	83.5	83.4	83.3	83.2	83.1	83.0	82.9	82.8	82.7	82.6	82.5	82.4	82.3	82.2	82.1	82.0	81.9	81.8	81.7	81.6	81.5	81.4	81.3	81.2	81.1	81.0	80.9	80.8	80.7	80.6	80.5	80.4	80.3	80.2	80.1	80.0	79.9	79.8	79.7	79.6	79.5	79.4	79.3	79.2	79.1	79.0	78.9	78.8	78.7	78.6	78.5	78.4	78.3	78.2	78.1	78.0	77.9	77.8	77.7	77.6	77.5	77.4	77.3	77.2	77.1	77.0	76.9	76.8	76.7	76.6	76.5	76.4	76.3	76.2	76.1	76.0	75.9	75.8	75.7	75.6	75.5	75.4	75.3	75.2	75.1	75.0	74.9	74.8	74.7	74.6	74.5	74.4	74.3	74.2	74.1	74.0	73.9	73.8	73.7	73.6	73.5	73.4	73.3	73.2	73.1	73.0	72.9	72.8	72.7	72.6	72.5	72.4	72.3	72.2	72.1	72.0	71.9	71.8	71.7	71.6	71.5	71.4	71.3	71.2	71.1	71.0	70.9	70.8	70.7	70.6	70.5	70.4	70.3	70.2	70.1	70.0	69.9	69.8	69.7	69.6	69.5	69.4	69.3	69.2	69.1	69.0	68.9	68.8	68.7	68.6	68.5	68.4	68.3	68.2	68.1	68.0	67.9	67.8	67.7	67.6	67.5	67.4	67.3	67.2	67.1	67.0	66.9	66.8	66.7	66.6	66.5	66.4	66.3	66.2	66.1	66.0	65.9	65.8	65.7	65.6	65.5	65.4	65.3	65.2	65.1	65.0	64.9	64.8	64.7	64.6	64.5	64.4	64.3	64.2	64.1	64.0	63.9	63.8	63.7	63.6	63.5	63.4	63.3	63.2	63.1	63.0	62.9	62.8	62.7	62.6	62.5	62.4	62.3	62.2	62.1	62.0	61.9	61.8	61.7	61.6	61.5	61.4	61.3	61.2	61.1	61.0	60.9	60.8	60.7	60.6	60.5	60.4	60.3	60.2	60.1	60.0	59.9	59.8	59.7	59.6	59.5	59.4	59.3	59.2	59.1	59.0	58.9	58.8	58.7	58.6	58.5	58.4	58.3	58.2	58.1	58.0	57.9	57.8	57.7	57.6	57.5	57.4	57.3	57.2	57.1	57.0	56.9	56.8	56.7	56.6	56.5	56.4	56.3	56.2	56.1	56.0	55.9	55.8	55.7	55.6	55.5	55.4	55.3	55.2	55.1	55.0	54.9	54.8	54.7	54.6	54.5	54.4	54.3	54.2	54.1	54.0	53.9	53.8	53.7	53.6	53.5	53.4	53.3	53.2	53.1	53.0	52.9	52.8	52.7	52.6	52.5	52.4	52.3	52.2	52.1	52.0	51.9	51.8	51.7	51.6	51.5	51.4	51.3	51.2	51.1	51.0	50.9	50.8	50.7	50.6	50.5	50.4	50.3	50.2	50.1	50.0	49.9	49.8	49.7	49.6	49.5	49.4	49.3	49.2	49.1	49.0	48.9	48.8	48.7	48.6	48.5	48.4	48.3	48.2	48.1	48.0	47.9	47.8	47.7	47.6	47.5	47.4	47.3	47.2	47.1	47.0	46.9	46.8	46.7	46.6	46.5	46.4	46.3	46.2	46.1	46.0	45.9	45.8	45.7	45.6	45.5	45.4	45.3	45.2	45.1	45.0	44.9	44.8	44.7	44.6	44.5	44.4	44.3	44.2	44.1	44.0	43.9	43.8	43.7	43.6	43.5	43.4	43.3	43.2	43.1	43.0	42.9	42.8	42.7	42.6	42.5	42.4	42.3	42.2	42.1	42.0	41.9	41.8	41.7	41.6	41.5	41.4	41.3	41.2	41.1	41.0	40.9	40.8	40.7	40.6	40.5	40.4	40.3	40.2	40.1	40.0	39.9	39.8	39.7	39.6	39.5	39.4	39.3	39.2	39.1	39.0	38.9	38.8	38.7	38.6	38.5	38.4	38.3	38.2	38.1	38.0	37.9	37.8	37.7	37.6	37.5	37.4	37.3	37.2	37.1	37.0	36.9	36.8	36.7	36.6	36.5	36.4	36.3	36.2	36.1	36.0	35.9	35.8	35.7	35.6	35.5	35.4	35.3	35.2	35.1	35.0	34.9	34.8	34.7	34.6	34.5	34.4	34.3	34.2	34.1	34.0	33.9	33.8	33.7	33.6	33.5	33.4	33.3	33.2	33.1	33.0	32.9	32.8	32.7	32.6	32.5	32.4	32.3	32.2	32.1	32.0	31.9	31.8	31.7	31.6	31.5	31.4	31.3	31.2	31.1	31.0	30.9	30.8	30.7	30.6	30.5	30.4	30.3	30.2	30.1	30.0	29.9	29.8	29.7	29.6	29.5	29.4	29.3	29.2	29.1	29.0	28.9	28.8	28.7	28.6	28.5	28.4	28.3	28.2	28.1	28.0	27.9	27.8	27.7	27.6	27.5	27.4	27.3	27.2	27.1	27.0	26.9	26.8	26.7	26.6	26.5	26.4	26.3	26.2	26.1	26.0	25.9	25.8	25.7	25.6	25.5	25.4	25.3	25.2	25.1	25.0	24.9	24.8	24.7	24.6	24.5	24.4	24.3	24.2	24.1	24.0	23.9	23.8	23.7	23.6	23.5	23.4	23.3	23.2	23.1	23.0	22.9	22.8	22.7	22.6	22.5	22.4	22.3	22.2	22.1	22.0	21.9	21.8	21.7	21.6	21.5	21.4	21.3	21.2	21.1	21.0	20.9	20.8	20.7	20.6	20.5	20.4	20.3	20.2	20.1	20.0	19.9	19.8	19.7	19.6	19.5	19.4	19.3	19.2	19.1	19.0	18.9	18.8	18.7	18.6	18.5	18.4	18.3	18.2	18.1	18.0	17.9	17.8	17.7	17.6	17.5	17.4	17.3	17.2	17.1	17.0	16.9	16.8	16.7	16.6	16.5	16.4	16.3	16.2	16.1	16.0	15.9	15.8	15.7	15.6	15.5	15.4	15.3	15.2	15.1	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6	14.5	14.4	14.3	14.2	14.1	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6	13.5	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0	12.9	12.8	12.7	12.6	12.5	12.4	12.3	12.2	12.1	12.0	11.9	11.8	11.7	11.6	11.5	11.4	11.3	11.2	11.1	11.0	10.9	10.8	10.7	10.6	10.5	10.4	10.3	10.2	10.1	10.0	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.4	9.3	9.2	9.1	9.0	8.9	8.8	8.7	8.6	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1	8.0	7.9	7.8	7.7	7.6	7.5	7.4	7.3	7.2	7.1	7.0	6.9	6.8	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1	6.0	5.9	5.8	5.7	5.6	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5	4.4	4.3	4.2	4.1	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0