

DETERMINAREA CATALITICĂ A IONULUI Cu^{2+} DIN PREPARATUL NEOANEMOVIT

T. Goina, Maria Olariu

Determinarea cantitativă a unor ioni pe baza reacţiilor catalitice este deja o metodă analitică cunoscută (1—6).

Reacţiile catalizate de cationii metalici sînt de regulă reacţii redox, iar elementele chimice ce le catalizează sînt elemente din subgrupe, cu straturi d sau f incomplet ocupate cu electroni, iar activitatea catalitică creşte cu numărul electronilor desperecheaţi. Fenomenul de accelerare (1) al reacţiilor (cataliză) poate fi folosit atît pentru determinarea cantitativă a unui partener al reacţiei redox, cît şi mai ales pentru determinarea concentraţiei însăşi a catalizatorului (2). Acest ultim procedeu a luat o dezvoltare mare în ultimii ani. Metodele se bazează pe măsurarea „timpului de reacţie”, adică a timpului scurs de la începutul reacţiei pînă la un anumit stadiu al reacţiei, pus în evidenţă colorimetric sau chiar vizual (acest stadiu trebuie să fie reproductibil). Inversul timpului de reacţie măsoară tocmai viteza de reacţie. În unele cazuri, angajarea ionului metalic într-un compus coordinativ, măreşte activitatea catalitică a acestuia (cataliză activată) (2).

Metodele catalitice sînt de o mare sensibilitate, putîndu-se determina cantităţi de ordinul 10^{-4} — 10^{-10} g, deci sînt metode ultramicrochimice şi promit a fi corespunzătoare pentru analiza urmelor de ioni.

Pe de altă parte reacţiile sînt specifice, numai uneori se iveşte cazul cînd aceeaşi reacţie este catalizată de ioni diferiţi. Dacă există ioni interferenţi aceştia pot fi eventual eliminaţi sau mascaţi, prin precipitare sau complexare.

O problemă delicată o reprezintă determinările catalitice în prezenţa unor ioni în cantităţi mari, chiar dacă nu sînt propriu-zis jenanţi catalitic.

Determinările cantitative se pot face fie folosind o curbă de etalonare prealabilă construită, fie pe baza unor formule de calcul.

Dacă reacția indicatoare nu se desfășoară în lipsa catalizatorului și dacă lucrăm la fiecare determinare în același volum, atunci ținând cont de proporționalitatea inversă a timpului de reacție cu concentrația, avem:

$$C_x = C_a \frac{t_a}{t_x} \quad (1) \text{ unde}$$

C_a = concentrația cunoscută
 C_x = concentrația necunoscută
 t_a = timpul de desfășurare a reacției pentru C_a
 t_x = timpul de desfășurare a reacției pentru C_x

Dacă reacția are un „timp în gol“ (în lipsa catalizatorului finit t_0 , un timp t_a pentru o concentrație C_a de catalizator și un timp t_x pentru o concentrație C_x de catalizator, și dacă lucrăm la același volum total, avem următoarea formulă de calcul:

$$C_x = C_a \frac{t_0 t_a - t_a t_x}{t_0 t_x - t_d t_x} \quad (2)$$

Dacă o reacție catalitică are timpi de desfășurare mai lungi, determinarea acestora se face cu dificultate vizuală. Aprecierea desfășurării unei reacții de culoare se poate face determinând extincția. Dacă reacția se petrece cu scăderea intensității culorii în timp, extincția măsurată este invers proporțională cu timpul. Ținând cont de aceasta pentru reacțiile catalitice ce au un timp în gol se deduce formula de calcul a concentrației unei soluții necunoscute din măsurători de extincție:

$$C_x = C_a \frac{E_x - E_0}{E_a - E_0} \quad (3)$$

unde:

- C_x = concentrația necunoscută
- C_a = concentrația aleasă etalon
- E_0 = extincția reacției în gol
- E_a = extincția corespunzătoare conc. C_a
- E_x = extincția corespunzătoare conc. C_x , determinate după același timp de la amestecarea soluțiilor.

Pentru determinarea ionului Cu^{2+} din siropul Neolanemovit am folosit reacția clasică de reducere a Fe^{3+} cu tiosulfat în prezență de SCN^- , catalizată specific de ionii Cu^{2+} , după tehnica descrisă în lucrare (3) respectiv am folosit și sistemul redox propus de noi: albastru de metilen — acid tiomalic (7).

Pentru prima reacție (a) am folosit ca timp de reacție timpul de decolorare completă a sistemului $Fe^{3+} + SCN^-$ marcat vizual; iar pen-

tru cea de a doua reacție (b) am determinat extincțiile la valori fixate ale timpului.

Modul de lucru

a) Într-o eprubetă cu un diametru de cca 30 mm se aduc pe rind:

- x ml soluție $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-4}\text{M}$
- (10 - x) ml apă demineralizată
- 5 ml soluție HCl 0,2 N
- 2,5 ml reactiv $\text{FeCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN}$ (0,8 ml FeCl_3 30% + 2 ml NH_4SCN completat la 100 ml cu HCl 0,2 N)
- 2,5 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 N

La adaosul a cca jumătate din soluția de tiosulfat se pornește cronometrul și măsurăm timpul t_a de reacție pînă la decolorarea soluției. Într-o probă fără adaos de Cu marcăm timpul în gol t_0 tot pînă la decolorarea completă. Pentru verificarea metodei s-au făcut 10 astfel de determinări, măsurînd pentru cîte 10 probe t_0 , t_a pentru concentrația $C_a = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Cu^{2+} și timpii t_{x_1} și t_{x_2} pentru concentrațiile $C_{x_1} = 0,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ și respectiv $C_{x_2} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Cu^{2+} . Timpii experimentali, valorile C_{x_1} și C_{x_2} calculate sînt trecute în tabelul nr. 1. Valorile medii pentru C_{x_1} și C_{x_2} ca și dispersiile calculate justifică folosirea metodei.

Tabelul nr. 1

Nr. probă	t_0	t_a	t_{x_1}	$C_{x_1} \cdot 10^4\text{M}$	t_{x_2}	$C_{x_2} \cdot 10^4\text{M}$
1	310"	172"	226"	0,46	136"	1,59
2	346"	178"	224"	0,57	141"	1,54
3	349"	179"	216"	0,65	139"	1,59
4	348"	175"	230"	0,52	131"	1,67
5	334"	165"	208"	0,59	165"	1,44
6	313"	158"	208"	0,51	133"	1,30
7	354"	180"	226"	0,59	131"	1,76
8	317"	172"	225"	0,50	144"	1,42
9	317"	180"	220"	0,58	151"	1,44
10	327"	180"	218"	0,61	145"	1,53

$C_{\bar{x}_1} = 0,558 \cdot 10^{-4}$	$C_{\bar{x}_2} = 1,628 \cdot 10^{-4}$
$s^2 = 0,0035 \cdot 10^{-8}$	$s^2 = 0,0301 \cdot 10^{-8}$
$s = 0,059 \cdot 10^{-4}$	$s = 0,173 \cdot 10^{-4}$
$s_{\bar{x}} = 0,017 \cdot 10^{-4}$	$s_{\bar{x}} = 0,054 \cdot 10^{-4}$
$P = 99\%$	$P = 99\%$
$R = (0,558 \pm 0,056) 10^{-4}$	$R = (1,628 \pm 0,175) 10^{-4}$

Pentru determinarea cuprului din siropul Neanemovit 1 ml sirop se diluează la 100 ml și din această soluție se iau respectiv 1, 2, 3, 4, 5 ml și se determină ca mai sus timpul t_x de reacție.

La fiecare măsurătoare se va scădea corespunzător cantitatea de apă demineralizată, astfel ca volumul total de reacție să fie același. Măsurătorile se efectuează cu soluții termostate la 20°C cu ajutorul unui ultratermostat de tip Höppler. Prin înlocuirea în formula de calcul se obține concentrația în Cu^{2+} a soluțiilor de Neanemovit. Se transformă prin calcule în cantitatea de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din soluția inițială.

b) Într-un pahar conic de 150 ml se adaugă în ordine 97 ml apă bidistilată, 1 ml KNO_3 2 M, 1 ml soluție acid tiomalic 0,1 M, și apoi 1 ml soluție de albastru de metilen $3,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Se pornește cronometrul în momentul cînd s-a adăugat jumătate din soluția de albastru de metilen. Se agită, apoi se aduce soluția în cuva spectrofotometrului Specol și se măsoară extincția la 600 nm după 3', 4' ... 10'. Se obțin valori E_x corespunzător fiecărui timp.

Pentru determinarea valorilor E_x se adaugă în ordine (97—x) ml apă bidistilată, x ml de soluție Cu^{2+} de concentrație C_x cunoscută, apoi azotatul de potasiu, acidul tiomalic și albastrul de metilen (pornind cronometrul) procedîndu-se la măsurarea extincțiilor ca mai sus. Se obțin valorile E_x pentru fiecare x ml soluție Cu^{2+} adăugați după timpi egali cu 3' 4' 5' ... 10'.

Valorile E_x se obțin luînd în lucru volume diferite din soluția de concentrație necunoscută C_x adăugînd reactivii în ordinea menționată și determinînd extincțiile tot după 3', 4', 5' ... 10'.

Valoarea C_x se calculează conform formulei (3) extincțiile fiind cele determinate la valori identice ale timpilor de reacție. Metoda s-a validat pentru concentrații cunoscute de Cu^{2+} , respectiv $C_x = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $C_{x1} = 10^{-5}\text{M}$, $C_{x2} = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ și $C_{x3} = 4 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Valorile extincțiilor și ale concentrațiilor calculate sînt trecute în tabelul nr. 2. Prelucrarea statistică a datelor experimentale îndreptățesc folosirea metodei de calcul propusă.

Rezultate și discuții

a) Determinarea cuprului din siropul Neanemovit cu ajutorul reacției $\text{Fe}^{3+} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ a dus la următoarele două serii de rezultate:

$$t_0 = 355 \text{ sec.}$$

$$t_a = 175 \text{ sec.} ; \quad C_a = 1 \cdot 10^{-4}\text{M CuSO}_4$$

$$t_{x1} = 264 \text{ sec.} ; \quad C_{x1} = 0,0501 \text{ g CuCl}_2/100 \text{ ml sirop}$$

$$t_{x2} = 294 \text{ sec.} ; \quad C_{x2} = 0,0511 \text{ g CuCl}_2/100 \text{ ml sirop}$$

b) Determinarea Cu^{2+} din siropul Neanemovit prin metoda albastru de metilen - acid tiomalic s-a făcut luînd în lucru cîte 1 ml și 0,8 ml soluție sirop diluată 1/100 pentru care s-au determinat valorile E_{x1} și respectiv E_{x2} și calculat concentrațiile C_{x1} și respectiv C_{x2} . Rezultatele

Tabelul nr. 2

Time	E_0	E_s	E_{x_1}	$C_{x_1} \cdot 10^5 M$	E_{x_2}	$C_{x_2} \cdot 10^5 M$	E_{x_3}	$C_{x_3} \cdot 10^5 M$			
3'	0,800	0,630	0,740	1,06	0,680	2,12	0,570	4,06			
4'	0,790	0,580	0,710	1,14	0,630	2,28	0,500	4,14			
5'	0,780	0,520	0,680	1,15	0,590	2,19	0,440	3,92			
6'	0,770	0,470	0,660	1,10	0,550	2,20	0,380	3,90			
8'	0,750	0,380	0,620	1,05	0,490	2,10	0,270	4,00			
10'	0,730	0,310	0,580	1,04	0,430	2,14	0,180	3,93			
				$C_{\bar{x}_1} = 1,09 \cdot 10^{-5}$ $s^2 = 0,0021 \cdot 10^{-10}$ $s = 0,0469 \cdot 10^{-5}$ $s_{\bar{x}} = 0,0173 \cdot 10^{-5}$ $P = 99\%$ $R = (1,09 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$				$C_{\bar{x}_2} = 2,17 \cdot 10^{-5}$ $s^2 = 0,0042 \cdot 10^{-10}$ $s = 0,0655 \cdot 10^{-5}$ $s_{\bar{x}} = 0,0269 \cdot 10^{-5}$ $P = 99\%$ $R = (2,17 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$			$C_{\bar{x}_3} = 3,97 \cdot 10^{-5}$ $s^2 = 0,0092 \cdot 10^{-10}$ $s = 0,0964 \cdot 10^{-5}$ $s_{\bar{x}} = 0,0387 \cdot 10^{-5}$ $P = 99\%$ $R = (3,97 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$

sint trecute în tabelul nr. 3. Calculându-se concentrația în $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a siropului Neoanemovit pentru cele două serii de măsurători s-au obținut valorile:

$$C_{\bar{x}_1} = 0,0504 \text{ g CuCl}_2/100 \text{ ml sirop}$$

$$C_{\bar{x}_2} = 0,0506 \text{ g CuCl}_2/100 \text{ ml sirop (x)}$$

Menționăm că în conformitate cu buletinul de compoziție al preparatului eliberat de Biofarm, ce indică un conținut de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 0,05%, ambele metode dau rezultate bune. Substanțele auxiliare și ionii existenți nu interferează cu ionii Cu^{2+} ce catalizează reacția.

Tabelul nr. 3

Time	E_{x_1}	$C_{x_1} \cdot 10^5 \text{M}$	E_{x_2}	$C_{x_2} \cdot 10^5 \text{M}$
3'	0,640	2,83	0,670	2,29
4'	0,580	3,00	0,620	2,42
5'	0,510	3,11	0,570	2,42
6'	0,460	3,10	0,530	2,40
8'	0,380	3,00	0,460	2,51
10'	0,310	3,00	0,390	2,43
		$C_{\bar{x}} = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{M}$	$C_{\bar{x}} = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{M}$	

Bibliografie

1. Costache D.: Analiza chimică prin metoda cinetică. Ed. Academiei R.S.R., București, 1974;
2. Braun T.: Revista de chimie nr. 7 (1954), 319;
3. Khalifa K., Doss H., Awadallah R.: Analyst, (1970), 95, 207;
4. Bognar I., Jellinek O.: Mikrochim. Acta, (1962), 746;
5. Weisz H., Muschelknautz K.: Z. Analyt. chem., (1966), 215, 17;
6. Weisz H., Janjik T.: Z. Analyt. chem. (1967), 227, 1;
7. Maria Olariu, Goina T.: Rev. med. (1986), 2, 168.

T. Goina, Maria Olariu

CATALYTIC DETERMINATION OF Cu^{2+} ION IN THE PHARMACEUTICAL PRODUCT NEOANEMOVIT

The authors determined the Cu^{2+} content of Neoanemovit by using catalytic reactions of oxidoreduction, specifically catalysed by Cu^{2+} ion.

A new catalytic reaction based on the system of thiomalic acid -- methylene blue, as well as the reaction $\text{Fe}^{3+} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in the presence of SCN^- were used.

In the first reaction the time of reaction up to a certain stage of proceeding was measured spectrophotometrically, and in the second reaction it was measured visually up to the complete $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ take-off.

The results obtained through the 2 methods correspond quite well within the limits of admissible errors.