

## A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBALTO PELO MÉTODO DA 2,2' DIPIRIDIL CETOXIMA (III) \*

Efeito de diversos íons, remoção das interferências

A.O. JACINTHO\*\*

### RESUMO

Complementando os estudos da parte experimental do método da 2,2'-dipiridil cetoxima para a determinação do cobalto, são apresentados os resultados dos ensaios sobre os efeitos de diversos íons. Foi sugerida uma técnica para remover as interferências causadas por alguns desses íons.

Em etapas anteriores, foram efetuadas investigações sobre o reativo, a influência do pH, o sistema tampão e o solvente. Posteriormente, serão apresentados estudos, visando a aplicação do método, na análise de plantas.

### INTRODUÇÃO

HOLLAND & BOZIC (1968) estudaram isoladamente a influência de mais ou menos sessenta íons entre cátions e ânions, no método da 2,2'-dipiridil cetoxima de determinação do cobalto. Naquelas condições concluíram estar o mesmo, pouco sujeito a ação de interferentes.

Os citados autores descreveram que o Fe(II), o Cu(I) e o Cu(II) formam com o reativo, compostos intensamente coloridos e que o EDTA, o cianeto e sais amoniacais devem ser evitados. Apresentaram técnicas para mascarar a influência do Zn(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Cu(II) e outros de menor interesse. Descreveram que a influência 5,0mg de cátions como Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e 1,0 mg de Mn<sup>2+</sup>, além de outros, poderia ser removida com 2,0ml de uma solução a 5% em

\* Trabalho realizado com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa, do Estado de São Paulo (FAPESP).  
Entregue para publicação em 5/1/76.

\*\* Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba-SP.

pirofosfato de sódio. Para eliminar a interferência do cobre, recomendaram a sua separação do meio, através de uma extração prévia em pH ao redor de 2,0, com 10,0ml de uma mistura, na proporção de 1:1, de acetilacetona e clorofórmio. Os referidos autores descreveram que a influência do níquel poderia ser removida através de lavagem do extrato orgânico com 12 a 15 gotas de ácido clorídrico concentrado, sendo desse modo decomposto o quelato de níquel, permanecendo inalterado, o de cobalto. Citaram também que o EDTA e o cianeto devem ser evitados, pois impedem o desenvolvimento da cor do composto.

Seguindo em linhas gerais, a técnica proposta por Holland e Bozic, JACINTHO (1972) tentou determinar cobalto numa solução contendo 500 miligramas de  $Fe^{3+}$ , de  $Al^{3+}$  e de  $Mn^{2+}$ , 250 microgramas de  $Zn^{2+}$ , 200 microgramas de  $Cu^{2+}$ , 25 mg de  $Mg^{2+}$  e de  $Ca^{2+}$ , por ocasião dos estudos preliminares visando a aplicação do método em análises de plantas. Naquela oportunidade foram efetuadas diversas tentativas para mascarar as interferências provocadas pelos íons em mistura, na solução. Foram testados: pirofosfato, fluoreto, fosfato, tiouréia, ácido ascórbico, trietanolamina e trietilenotetramina (REILLEY et al, 1959a; REILLEY et al, 1959b; WELCHER, 1958; RINGBOM, 1963), contudo, sem sucesso. Confirmou-se também a impossibilidade do emprego do EDTA ou de cianeto, que impediram por completo a formação do quelato de cobalto.

Considerando-se que o objetivo dos estudos é o estabelecimento de uma técnica para a determinação do cobalto em plantas, procurou-se desta feita, analisar a influência de um certo número de íons, tendo em vista os níveis de ocorrência nos vegetais. Os referidos níveis foram baseados nos dados fornecidos por CHAPMAN (1966) e naqueles utilizados por GLÓRIA (1964), JACINTHO (1967) e GRANER (1972).

## MATERIAL E MÉTODOS

### *Efeitos de diversos íons*

#### 1 — Identificação dos íons interferentes.

Serão apresentados os dados, através dos quais foi possível selecionar dentre os íons estudados, aqueles que realmente interferem na determinação do cobalto pela 2,2'-dipiridil cetoxima.

### *Reativos*

*Solução padrão de cobalto* — A partir da solução estoque (JACINTHO, 1975a), foram preparadas soluções contendo 1,0 a 10,0ppm de cobalto.

*Solução de 2,2'-dipiridil cetoxima (2,2'-DC) a 1,0%* — Preparada em solução hidroalcoólica a 80% a partir de 2,2'-DC, obtida conforme a técnica descrita por JACINTHO (1975a).

*Solução tampão* — Foram misturados, 100ml de solução 1M em citrato de sódio (trissódico), com 50 ml de solução de trietanolamina (1+2). Adicionou-se em seguida, solução de ácido cítrico a 30%, até pH 7,8.

*Solução 0,10N em HCl* — Preparada a partir do 6N (destilado). Foram preparadas soluções estoque e de trabalho, com concentrações diversas, dos seguintes elementos:

*Alumínio*, a partir do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. A concentração do alumínio na solução foi avaliada pelo método colorimétrico do aluminon.

*Cálcio*, a partir do  $\text{CaCl}_2$  p.a. A concentração do cálcio na solução foi avaliada pelo método quelatométrico do EDTA.

*Cobre*, a partir do cobre metálico eletrolítico p.a., dissolvido em HCl e  $\text{HNO}_3$  destilados.

*Chumbo*, a partir do  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  p.a.

*Ferro*, a partir do fio de ferro Merck p.a., dissolvido em HCl destilado.

*Fósforo*, a partir do  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a.

*Magnésio*, a partir do  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. A concentração do magnésio na solução, foi avaliada pelo método quelatométrico do EDTA.

*Manganês*, a partir do  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p.a. A concentração do manganês foi avaliada pelo método colorimétrico do permanganato.

*Molibdênio*, a partir do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a.

*Níquel*, a partir do  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. A concentração de níquel foi avaliada pelo método gravimétrico da dimetilglioxima.

*Titânio*, a partir do  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a., dissolvido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a.

*Vanádio*, a partir do  $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a.

*Zinco*, a partir do zinco metálico p.a., dissolvido em HCl destilado.

### *Procedimento*

Em funis de separação de 60ml, foram adicionados 3 e 5 microgramas de cobalto, as quantidades dos íons em estudo que constam dos quadros 1 e 2, 10 ml da solução 0,10N em HCl, 10,0ml da solução tampão e 1,0ml da solução do reativo. Em seguida, foram adicionados exatamente 5,0ml de clorofórmio e procederam-se às extrações por 30 segundos. As leituras foram efetuadas a 385nm contra a prova em branco. Os resultados são apresentados nos quadros 1 e 2.

#### 2. Estudo para a remoção das interferências

Por ocasião dos testes realizados com a finalidade de se remover a influência provocada pelo níquel, através de emprego de ácido clorídrico, foram observados alguns fenômenos relacionados com a solubilidade e estabilidade dos quelatos. Tais observações indicaram a possibilidade de se empregar uma segunda extração como solução para os problemas de interferência causados por íons que, reagindo com a 2,2'-DC nas mesmas condições do cobalto, produzem um aumento nos valores de absorvância das soluções. Para tal, seria necessário saber se em meio ácido os quelatos formados com a 2,2'-DC e os íons interferentes seriam destruídos, permanecendo inalterado apenas o de cobalto, o qual, segundo HOLLAND & BOZIC (1968), é estável nessas condições. Outra exigência seria a total inversão da solubilidade do quelato de cobalto a partir de certa acidez do meio, o que tornaria possível a colorimetria na fase aquosa, após ter sido descartado o solvente orgânico.

Satisfeitas essas condições, seria proposta uma modificação da técnica de determinação do cobalto, segundo a qual a reação desenvolver-se-ia normalmente em pH ao redor de 7,5, extraindo-se, então, os compostos formados com a 2,2'-DC, pelo clorofórmio. A seguir, a fase orgânica seria transferida para outros funis de separação, aos quais adicionavam-se volumes exatos de solução de HCl efetuando-se uma segunda extração. O solvente orgânico seria então descartado e a solução ácida, contendo o quelato de cobalto, empregada para as leituras.

Contudo, a adoção de tal medida para solucionar o problema da maioria das interferências, deve ser precedida de uma série de estudos, tais como: concentração da solução de HCl; espectro de absorção do composto em HCl; tempo de agitação para a completa reextração; influência do contato entre as fases; estabilidade do composto em HCl.

Com exceção das soluções de HCl, preparadas a partir do 6N destilado, os demais reagentes já foram descritos.

## 2.1 — Concentração da solução de HCl.

A influência da concentração do ácido na eficiência da segunda extração foi estudada empregando-se soluções 0,5 — 1,0 — 2,0 — 3,0 — e 5,0 N em HCl. A primeira extração foi efetuada com 5,0ml de clorofórmio e a segunda com 3,0 ml de solução de HCl.

### *Procedimento*

Foram transferidas, para funis de separação de 60 ml, 3 e 5 microgramas de cobalto, 10 ml de solução 0,10N em HCl, 10 ml da solução tampão e 1,0ml da solução do reativo. Adicionaram-se, a seguir, 5,0ml de clorofórmio e agitou-se energeticamente por 30 segundos. Após a separação das fases, o solvente orgânico foi cuidadosamente drenado para outros funis de separação (secos) de 60 ml e foram adicionados exatamente 3,0 ml de cada uma das soluções de HCl. Os funis foram novamente agitados por 1 minuto e, após a nova separação das fases, o clorofórmio foi descartado e a solução de HCl contendo o composto colorido, foi drenada para a célula do espectrofotômetro. As leituras foram efetuadas a 385nm contra prova em branco. Os resultados são apresentados no quadro 3.

## 2.2 — Espectro de absorção do composto em solução de HCl 2 N.

Desejando-se verificar se alguma modificação na região de máxima absorção do composto iria ocorrer quando o mesmo encontrava-se dissolvido em solução de HCl 2N, desenvolveu-se a reação, a partir de 5 microgramas de cobalto, conforme o procedimento descrito em 2.1. Com auxílio do espectrofotômetro Beckman modelo DB, foram obtidos os espectros do composto contra prova em branco (curva 1) e da prova em branco contra solução 2N em HCl (curva 2), representados na figura 1.

## 2.3 — Tempo de agitação necessário para a completa reextração.

Procurou-se, através do presente estudo, estabelecer o tempo de agitação necessário para a solução 2N em HCl, remover da fase orgânica todo o composto colorido.

Seguindo-se o procedimento descrito em 2.1, obteve-se o composto a partir de 4 e 5 microgramas de cobalto e a reextração foi efetuada com os tempos de 10, 15, 20, 30, 45 e 60 segundos. Os resultados constam do quadro 4.

#### 2.4 — Influência do tempo de contato entre as fases.

A possibilidade de ocorrerem variações nos valores de absorvância das soluções, em função do tempo de contato entre as fases após a segunda extração, foi analisada através do presente estudo.

Procedendo-se conforme já descrito em 2.1, desenvolveu-se o composto a partir de 3 e 5 microgramas de cobalto. Após a reextração com a solução 2N em HCl, as fases foram mantidas em contato por 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. Os resultados são apresentados no quadro 5.

#### 2.5 — Estabilidade da cor do composto em HCl 2N.

O conhecimento da estabilidade da cor do composto em solução 2N em HCl foi considerado indispensável, tendo em vista a aplicação da técnica de dupla extração como meio de contornar os principais interferentes.

O estudo foi conduzido seguindo-se o procedimento descrito em 2.1, sendo que após a segunda extração, as soluções de HCl contendo o composto foram transferidas para as células do espectrofotômetro, as quais foram tampadas e mantidas ao ambiente (sob luz difusa e temperatura entre 20 e 25°C) pelos intervalos de tempo descritos no quadro 6.

Através dos estudos realizados em 2, pode-se concluir que a solubilização do composto colorido pela solução 2N HCl, numa extração, como técnica auxiliar para a remoção dos principais interferentes, pode ser perfeitamente empregada sem prejuízo para a sensibilidade e exatidão do método. Dessa forma, seguindo o procedimento descrito em 2.1, foram realizadas determinações de 3 e 5 microgramas de cobalto de solução padrão, em presença dos diferentes íons, em estudo. Os valores obtidos constam dos quadros 7 e 8.

Nesta ocasião, a partir das soluções estoque descritas em 1, foi preparada uma solução 0,1 N em HCl e contendo, por mililitro, 200 microgramas de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $\text{Al}^{3+}$ , 500 microgramas de  $\text{Mn}^{2+}$ , 50 microgramas de  $\text{Zn}^{2+}$ , 80 microgramas de  $\text{Cu}^{2+}$ , 10,0 mg de  $\text{Ca}^{2+}$  e 10,0mg de  $\text{Mg}^{2+}$ . A seguir, foram efetuadas determinações de 3,0 e 5,0 microgramas de cobalto em presença de 5,0ml da solução contendo os diversos íons em mistura, conforme o procedimento já descrito em 2.1. Os resultados são apresentados no quadro 9.

#### 3 — Influência dos ânions perclorato, nitrato, sulfato e fluoreto.

Considerou-se oportuno o estudo da influência dos ânions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{F}^-$ , porquanto os mesmos poderão compor os extratos dos diversos materiais a serem analisados.

Nenhuma influência provocada pelos citados íons sobre a determinação do cobalto em soluções puras, foi constatada por HOLLAND & BOZIC (1968).

Foi estudada a influência de 1,0e.mg dos referidos ânions, sobre a determinação de 3,0 e 5,0 microgramas de cobalto.

### *Reativos*

Além dos reagentes já descritos, foram preparadas soluções 0,100N em  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a partir dos concentrados p.a.

### *Procedimento*

Em funis de separação de 60ml, foram adicionados 3 e 5 microgramas de cobalto, 10,0ml da solução 0,100 N em  $\text{HClO}_4$ , ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HF}$ , 10,0ml da solução tampão e 1,0ml da solução do reativo. Daqui por diante, procedeu-se conforme já descrito em 2,1 e os resultados constam do quadro 10.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Efeitos de diversos íons*

#### 1 — Identificação dos íons interferentes.

Os dados dos quadros 1 e 2 mostram que para as quantidades estudadas dos diferentes íons, apenas os cátions férrico, cúprico, níqueloso e manganoso produziram variações nos valores de absorbância das soluções contendo o quelato de cobalto.

#### 1.1 — Cátion férrico.

O cátion férrico, que em ausência de citrato forma com a 2,2'-DC um composto amarelo-avermelhado solúvel em clorofórmio, nas condições do procedimento anterior, produziu apenas um ligeiro, porém progressivo aumento nos valores de absorbância das soluções contendo o quelato de cobalto (quadros 1 e 2). Esses aumentos permaneceram inalterados mesmo empregando-se 15,0ml da solução tampão ou 2,0ml de solução de pirofosfato de sódio a 5% ou 3,0ml de solução de fluoreto de sódio a 5%.

A natureza da interferência provocada pela solução contendo cátion férrico indicou a possibilidade de que a mesma poderia ser devida a

QUADRO 1 — Valores de absorbância das soluções, obtidos a partir de 3 microgramas de cobalto, num volume final de 5,0ml de  $\text{CHCl}_3$  e em presença de quantidades variáveis de diversos íons.

Íon	Quantidade em																
	microgramas						miligramas										
	0	25	50	100	250	500	1000	2000	0,5	1,0	2,5	5,0	10	25	50	100	
$\text{V}^{5+}$	0,18	0,18	0,18	0,18													
$\text{Mo}^{6+}$	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18												
$\text{Pb}^{2+}$	0,18			0,18	0,18	0,18											
$\text{Ti}^{4+}$	0,18			0,18	0,18	0,18											
$\text{Cu}^{2+}$	0,18	0,46		0,52	0,74												
$\text{Ni}^{2+}$	0,18			0,22	0,24	0,34											
$\text{Zn}^{2+}$	0,18			0,18	0,18	0,18											
$\text{Fe}^{3+}$	0,18			0,20	0,21	0,22											
$\text{Al}^{3+}$	0,18			0,18	0,18	0,18											
$\text{Mn}^{2+}$	0,18																
* $\text{HPO}_4^{2-}$	0,18								0,17	0,17	0,16	0,14	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
$\text{Ca}^{2+}$	0,18																
$\text{Mg}^{2+}$	0,18																

\* Expresso em quantidade de P.

QUADRO 2 — Valores de absorbância das soluções, obtidos a partir de 5 microgramas de cobalto, num volume final de 5,0ml de  $\text{CHCl}_3$  e em presença de quantidades variáveis de diversos íons.

Íon	Quantidade em																
	microgramas						miligramas										
	0	25	50	100	250	500	1000	2000	0,5	1,0	2,5	5,0	10	25	50	100	
$\text{V}^{5+}$	0,30	0,30	0,30	0,30													
$\text{Pb}^{2+}$	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30												
$\text{Mo}^{6+}$	0,30			0,30	0,30	0,30											
$\text{Ti}^{4+}$	0,30			0,30	0,30	0,30											
$\text{Cu}^{2+}$	0,30			0,51	0,72	0,89											
$\text{Ni}^{2+}$	0,30				0,34	0,39	0,47										
$\text{Zn}^{2+}$	0,30				0,30	0,30	0,30										
$\text{Fe}^{3+}$	0,30					0,31	0,33	0,34									
$\text{Al}^{3+}$	0,30					0,30	0,30	0,30									
$\text{Mn}^{2+}$	0,30																
* $\text{HPO}_4^{2-}$	0,30								0,28	0,27	0,25	0,24					
$\text{Ca}^{2+}$	0,30									0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
$\text{Mg}^{2+}$	0,30													0,30	0,30	0,30	0,30

\* Expresso em quantidade de P.

uma contaminação do padrão de ferro, pois no referido material, que é 99,98% puro, JACINTHO (1967) encontrou 0,01% de cobre.

A presença de 1,0ml de solução a 3% em ácido ascórbico provocou, após a adição do reativo, o aparecimento de uma coloração vermelho intensa, proporcional à quantidade de ferro, a qual foi solúvel em clorofórmio, mascarando completamente a cor do quelato de cobalto.

### 1.2 — Cátion cúprico.

O cátion cúprico reage com 2,2'-DC em pH ao redor de 7,5, em presença ou não do tampão, formando um composto amarelo-esverdeado que ao solubilizar-se em clorofórmio, confere a mesma coloração marrom.

Através dos quadros 1 e 2, pode-se verificar os pronunciados aumentos nos valores de absorvância das soluções, provocados por 100, 250 e 500 microgramas de cobre, na determinação de 3 e 5 microgramas de cobalto.

A tiouréia tem sido descrita por diversos autores como complexante para o cobre (SCHWARZENBACH, 1957; REILLEY et al, 1959b e RINGBOM, 1963). REILLEY et al (1959b) indicaram pH de 5,0 a 6,0 para complexação do cobre pela tiouréia, em titulações com o EDTA. GLÓRIA (1964) empregou a tiouréia para eliminar a influência do cobre na determinação do molibdênio.

Nesta oportunidade, várias tentativas foram levadas a efeito, visando a remoção da interferência provocada pelo cobre, com auxílio da tiouréia. Foram empregados até 3,0ml da solução de tiouréia a 9%, para remover a influência de até 500 microgramas de cobre, porém os resultados obtidos não foram satisfatórios. Em pH ao redor de 7,5, a tiouréia não eliminou a influência do cobre e em pH entre 5,0 e 6,0, não há completo desenvolvimento do quelato de cobalto.

### 1.3 — Cátion níqueloso.

O cátions níqueloso forma com a 2,2'-DC um composto amarelo solúvel em clorofórmio, prejudicando também a determinação do cobalto, porém de maneira bem menos pronunciada que o cobre. A influência de 250, 500 e 1000 microgramas de níquel sobre a determinação de 3 e 5 microgramas de cobalto pode ser apreciada através dos quadros 1 e 2.

A eliminação da interferência provocada pelo níquel foi tentada através da técnica recomendada por HOLLAND & BOZIC (1968), isto é, após a extração com clorofórmio, conforme procedimento descrito em 1, a fase orgânica foi drenada para outro funil de separação. Foram

adicionadas 15 gotas de HCl concentrado e agitou-se durante 15 a 30 segundos. Após a nova separação das fases, constatou-se que a fase orgânica estava incolor, tendo a solução do ácido coloração amarelada. O mesmo fenômeno foi observado quando se empregou HCl 6N em lugar do concentrado.

Ensaio semelhante foi realizado, empregando-se 100, 250 e 500 microgramas de cobre em lugar de níquel. No presente caso, após a lavagem do extrato orgânico com solução 6N em HCl, verificou-se que além da transferência do composto amarelado para a fase aquosa, desapareceu por completo a cor marrom característica da reação do cobre com a 2,2'-DC.

Repetindo-se o ensaio com 500 microgramas de cobre ou 1000 microgramas de níquel, porém em ausência de cobalto, verificou-se a agitação do extrato orgânico com HCl, ambas as fases descoraram-se por completo.

#### 1.4 — Cátion manganoso.

A interferência provocada pelo manganês sobre a determinação do cobalto, ocorreu de modo diverso àquela causada tanto pelo cátion férrico como pelo cúprico ou níqueloso. Como pode ser observado através dos dados dos quadros 1 e 2, as quantidades de manganês estudadas provocaram um decréscimo progressivo nos valores de absorvância das soluções contendo 3 e 5 microgramas de cobalto.

O emprego de até 4,0ml de solução de pirofosfato de sódio a 5%, não foi suficiente para remover a citada influência. Tentativas no sentido de se oxidar previamente o  $Mn^{2+}$  a  $MnO_4^-$  também não forneceram resultados satisfatórios, o mesmo acontecendo quando se tentou aumentar a quantidade do reativo.

## 2 — Estudo para a remoção das interferências.

### 2.1 — Concentração da solução de HCl.

Os dados do quadro 3 mostram que a partir de 1,0 N, a solução de HCl foi suficiente para a remoção do composto colorido da fase orgânica.

Comparando-se os valores de absorvância com aqueles obtidos por JACINTHO (1975b), quando da extração do quelato de cobalto com 3,0ml de clorofórmio, pode-se concluir que a segunda extração foi eficiente. Desejando-se trabalhar com a solução de HCl, tão diluída quanto possível, dentro de certa margem de segurança, optou-se pela 2N.

QUADRO 3 — Valores de absorbância das soluções de HCl contendo o composto colorido, obtidos a partir de 3 e 5 microgramas de cobalto.

Micro-gramas de cobalto	Normalidade das soluções de HCl					
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
	A	A	A	A	A	A
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,0	0,28	0,30	0,30	0,29	0,30	0,29
5,0	0,47	0,50	0,50	0,50	0,49	0,50

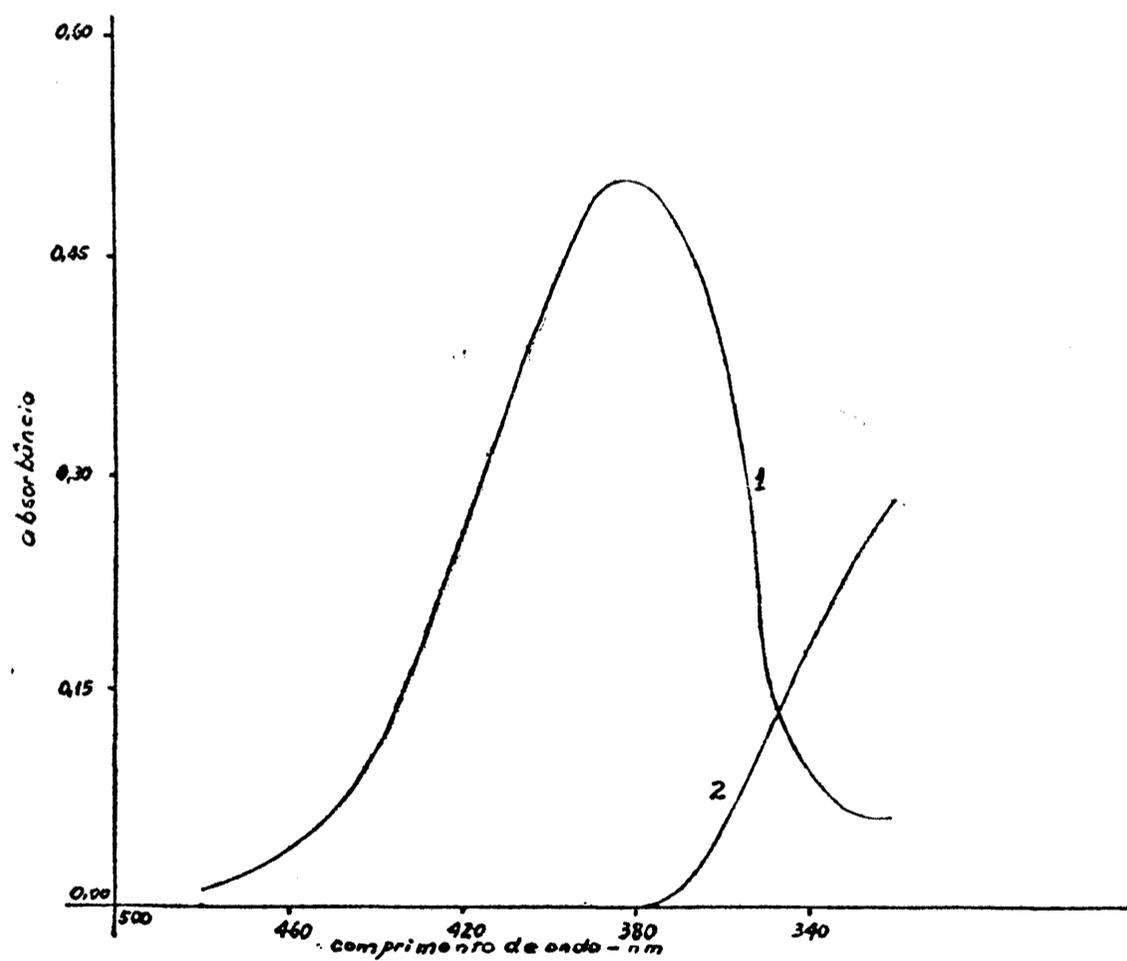


Figura 1 — Espectro de absorção do composto colorido em solução 2 N em HCl (curva 1). Espectro do branco contra a solução 2 N em HCl (curva 2).

Foi possível constatar, através da figura 1, que a região de máxima absorção do composto manteve-se entre 375 e 390nm quando o mesmo foi solubilizado em HCl, não sendo observada qualquer modificação significativa em seu espectro. Os resultados obtidos em 2.1 e 2.2, permitem concluir que o quelato de cobalto apresenta a mesma absorvidade, quer esteja dissolvido em clorofórmio, quer em solução 2N em HCl. A curva 2 mostra que na região de máxima absorção do composto, a absorção do branco é nula.

### 2.3 — Tempo de agitação necessário para a completa reextração.

QUADRO 4 — Influência do tempo de agitação empregado na 2.<sup>a</sup> extração, sobre os valores de absorbância das soluções 2 N em HCl contendo o composto colorido.

Micro-gramas de cobalto	Tempo de agitação para a 2. <sup>a</sup> extração (segundos)					
	10	15	20	30	45	60
	A	A	A	A	A	A
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4,00	0,40	0,40	0,39	0,40	0,39	0,40
5,00	0,50	0,50	0,49	0,49	0,50	0,50

Os dados do quadro 4 mostram que com apenas 10 segundos de agitação, todo o composto colorido havia sido removido para a solução de HCl. A eficiência dessa segunda extração pode ser comprovada através de leituras efetuadas com o clorofórmio descartado dos diversos funis, contra o clorofórmio descartado da prova em branco. Tais leituras, realizadas a 385nm, acusaram sempre valores nulos para a absorbância.

### 2.4 — Influência do tempo de contato entre as fases.

O contato de até 2 horas entre as fases, após a segunda extração, em nada alterou os valores de absorbância das soluções do quadro 5.

### 2.5 — Estabilidade da cor do composto em HCl 2N.

Verifica-se, através do quadro 6, que até 24 horas após a segunda extração, a cor do composto permaneceu inalterada quando o mesmo foi solubilizado em HCl e mantido nas condições já descritas.

QUADRO 5 — Valores de absorvância das soluções contendo o composto colorido em função do tempo de contato entre as fases, após a 2.<sup>a</sup> extração.

Micro-gramas de cobalto	Tempo de contato entre as fases, após a 2. <sup>a</sup> extração (minutos)					
	0	10	20	30	60	120
	A	A	A	A	A	A
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,0	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30
5,0	0,49	0,50	0,50	0,49	0,50	0,50

QUADRO 6 — Valores de absorvância das soluções de HCl contendo o composto colorido, em função da exposição das mesmas ao ambiente.

Micro-gramas de cobalto	Tempo em minutos							
	0	15	30	60	120	150	180	1440
	A	A	A	A	A	A	A	A
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,0	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30
5,0	0,50	0,50	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,49

Nos quadros 7 e 8, podem ser observados os resultados do emprego de uma segunda extração do composto colorido em solução 2N em HCl, com a finalidade de remover as interferências. Nota-se que com a referida técnica, até 0,5mg de cobre, 1,0mg de níquel e 2,0mg de ferro, não interferiram na determinação de 3 e 5 microgramas de cobalto. Contudo, as quantidades de manganês estudadas continuaram impedindo o completo desenvolvimento da cor do composto, provocando diminuição progressiva nos valores de absorvância das soluções.

QUADRO 7 — Valores de absorbância das soluções, obtidos a partir de 3 microgramas de cobalto, num volume final de 3,0ml de HCl 2 N (2.<sup>a</sup> extração) e em presença de quantidades variáveis de diversos íons.

Íon	Quantidade em																
	microgramas						miligramas										
	0	25	50	100	250	500	1000	2000	0,5	1,0	2,5	5,0	10	25	50	100	
V <sup>5+</sup>	0,29	0,30	0,30	0,30													
Pb <sup>2+</sup>	0,30		0,30	0,29	0,30												
Mo <sup>6+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30											
Ti <sup>4+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30											
Cu <sup>2+</sup>	0,30			0,29	0,30	0,30											
Ni <sup>2+</sup>	0,29			0,29	0,30	0,30	0,30										
Zn <sup>2+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30	0,30										
Fe <sup>3+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30	0,30	0,30									
Al <sup>3+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30	0,30	0,30									
Mn <sup>2+</sup>	0,30			0,30	0,30	0,30	0,30	0,30									
*HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,29								0,29	0,27	0,26	0,24					
Ca <sup>2+</sup>	0,30										0,30	0,30	0,30	0,30			
Mg <sup>2+</sup>	0,30														0,30	0,30	0,29

\* Expresso em quantidade de P.

QUADRO 8 — Valores de absorvância das soluções, obtidos a partir de 5 microgramas de cobalto, num volume final de 3,0ml de HCl 2 N (2.<sup>a</sup> extração) e em presença de quantidades variáveis de diversos íons.

Íon	Quantidade em																
	microgramas						miligramas						A				
	0	25	50	100	250	500	1000	2000	0,5	1,0	2,5	5,0		10	25	50	100
V <sup>5+</sup>	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49												
Pb <sup>2+</sup>	0,50		0,49	0,50	0,49												
Mo <sup>6+</sup>	0,49			0,50	0,49	0,50											
Ti <sup>4+</sup>	0,50			0,50	0,50	0,50											
Cu <sup>2+</sup>	0,49			0,50	0,49	0,50	0,50										
Ni <sup>2+</sup>	0,50			0,50	0,49	0,49	0,50										
Zn <sup>2+</sup>	0,50			0,50	0,49	0,50	0,50										
Fe <sup>3+</sup>	0,50			0,50	0,50	0,50	0,49										
Al <sup>3+</sup>	0,50			0,50	0,50	0,50	0,50										
Mn <sup>2+</sup>	0,50			0,50	0,49	0,50	0,50										
*HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,49			0,49	0,49	0,50	0,49		0,48	0,46	0,44	0,43	0,49	0,50	0,49	0,50	0,50
Ca <sup>2+</sup>	0,49			0,49	0,49	0,50	0,50							0,49	0,49	0,50	0,50
Mg <sup>2+</sup>	0,50			0,50	0,50	0,50	0,50										

\* Expresso em quantidade de P.

QUADRO 9 — Determinação de 3,0 e 5,0 microgramas de cobalto em presença dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

Microgramas de cobalto	ml da solução contendo íons em mistura	absorbância	pH da fase aquosa após a 1. <sup>a</sup> extração
0,0	—	0,00	7,5
3,0	—	0,30	7,4
5,0	—	0,49	7,5
0,0	5,0	0,00	7,3
3,0	5,0	0,30	7,2
5,0	5,0	0,50	7,3

Os dados do quadro 9 (obtidos com repetição) mostram o curioso desaparecimento da interferência que vinha sendo provocada pelo manganês, pois as absorbâncias das soluções voltaram aos valores normais quando 3 e 5 microgramas de cobalto foram determinados em presença de 5,0 ml da solução contendo diversos íons em mistura. Tal fenômeno poderia encontrar explicação numa possível interação entre o manganês e os demais componentes da solução, uma vez que o referido elemento, dependendo das condições, pode assumir diferentes estados de oxidação.

Uma vez que para a aplicação do método, as determinações deverão ser realizadas sobre aproximadamente 3,0g de material vegetal, considerando-se as quantidades dos diversos íons que irão compor o extrato, é de se esperar que a influência do manganês seja completamente removida.

### 3 — Influência do ânions perclorato, nitrato, sulfato e fluoreto.

Constata-se através dos dados do quadro 10, que não foi observada qualquer influência de 1,0 e .mag dos ânions perclorato, sulfato, nitrato ou fluoreto, sobre a determinação do cobalto de soluções padrão.

## CONCLUSÕES

Foram realizados estudos sobre os efeitos de diversos íons no método espectrofotométrico da 2,2'-dipiridil cetoxima, para a determinação do cobalto. Os resultados obtidos permitiram concluir:

QUADRO 10 — Influência dos ânions perclorato, sulfato, nitrato e fluoreto, sobre a determinação de 3 e 5 microgramas de cobalto.

Micro-gramas de cobalto	e.mg de $\text{ClO}_4^-$	e.mg de $\text{SO}_4^{=}$	e.mg de $\text{NO}_3^-$	e.mg de $\text{F}^-$	absorbância
0,0					0,00
3,0					0,30
5,0					0,50
0,0	1,0				0,00
3,0	1,0				0,30
5,0	1,0				0,50
0,0		1,0			0,00
3,0		1,0			0,30
5,0		1,0			0,50
0,0			1,0		0,00
3,0			1,0		0,30
5,0			1,0		0,50
0,0				1,0	0,00
3,0				1,0	0,30
5,0				1,0	0,50

a) Dentre os diversos cátions estudados, interferiram sobre a determinação do cobalto apenas o cúprico, o níqueloso, o férrico e o manganoso.

b) Os cátions cúprico, níqueloso e férrico provocaram aumentos nos valores de absorbância das soluções, enquanto que o cátion manganoso, acarretou decréscimos nos citados valores.

c) A influência dos cátions cúprico, níqueloso e férrico, foi eliminada através de uma segunda extração do composto por solução 2N em  $\text{HCl}$ .

d) A interferência do manganês desapareceu quando o cobalto foi determinado em presença de outros íons.

e) Não foi observada qualquer influência dos íons perclorato, sulfato, nitrato ou fluoreto, na determinação do cobalto de soluções padrão.

f) As quantidades dos íons estudados, foram relacionadas com os seus níveis em plantas.

## SUMMARY

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COBALT BY THE 2,2'-DIPYRIDYL KETOXIME METHOD (III). (effects of several ions, interferences removal).

In the spectrophotometric determination of cobalt with 2,2'-dipyridyl ketoxime, the effects of several ions were studied.

Among the ions studied, only cupric, nickelous, ferric and manganous cations interfered.

The interference caused by cupric, nickelous and ferric cations was eliminated by a second extraction of the colored compound with a 2N hydrochloric acid solution.

The interference, of the manganous cation, disappears when cobalt is determined in the presence of other ions.

## LITERATURA CITADA

- CHAPMAN, H.D., 1966 — Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, 793 pp.
- GLÓRIA, N.A. da, 1964 — O método colorimétrico do ditiol na determinação do molibdênio. Tese de doutoramento apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP. 109 pp. (mimeografada).
- GRANER, C.A.F., 1972 — Determinação do cromo pelo método colorimétrico da difenilcarbazida. Tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas de Botucatu, 112 pp. (mimeografadas).
- HOLLAND, W.J. & BOZIC, 1968 — Rapid spectrophotometric determination of cobalt with 2,2'-dipyridyl ketoxime. *Talanta*, **15**: 843-847.
- JACINTHO, A.O., 1967 — A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietil-ditiocarbato de sódio. Tese de doutoramento apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP, 82 p. (mimeografadas).
- JACINTHO, A.O., 1972 — A 2,2'-Dipiridil cetoxima, como reagente para determinação espectrofotométrica do cobalto (nota prévia). *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, **29**: 19-22.
- JACINTHO, A.O., 1975a — A determinação espectrofotométrica do cobalto pelo método da 2,2'-dipiridil cetoxima (I). No prelo dos *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, n.º 19, vol. 32 (1975).
- JACINTHO, A.O., 1975b — A determinação espectrofotométrica do cobalto pelo método da 2,2'-dipiridil cetoxima (II). No prelo dos *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, n.º 23, vol. 32 (1975).
- REILLEY, C.N., R.W. SCHMIDT & F.S. SADEK, 1959a — Chelation approach to analysis (I). Survey of theory and application. *J. Chem. Ed.*, **36**(11) | 555-564.
- REILLEY, C.N., R.W. SCHMIDT & F.S. SADEK, 1959b — Chelation approach to analysis (II). Illustrative experiments. *J. Chem. Ed.*, **36**(12): 619-626.
- RIGBOM, A., 1963 — Complexation in Analytical Chemistry. Chemical analysis, vol. XVI. Ed. P.J. Elving & I.M. Kolthoff. Interscience Publisher Inc., 395 pp.
- SCHWARZENBACH, G., 1957 — Complexometric Titrations. Methuen & Co. Ltd. — London. Interscience Publishers. Inc. New York, 132 pp.
- WELCHER, F.J., 1958 — The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid. D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 366 pp.

