

**DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE
TALIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA**

Dr. Claudio L. Miniussi *

Serie II, n° 181

* L.E.M.I.T. y Departamento de Química Analítica de la
Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P.

INTRODUCCION

La determinación de pequeñas cantidades de talio, en un problema general, es decir, en una muestra cualquiera sea su naturaleza y su origen, aún en las que contienen materia orgánica (caso de investigaciones toxicológicas) ha sido estudiada por Miniussi y Mennucci (1), llegando a una solución mediante la determinación polarográfica de este elemento, previa separación de los elementos interferentes mediante destilación con la mezcla de clorhídrico-bromhídrico-bromo en presencia de ácido sulfúrico, y separando el talio de los no volátiles por extracción con solventes orgánicos no miscibles (aplicación de la técnica cualitativa propuesta por Mennucci (2)).

La búsqueda de un método que nos permita no sólo aumentar la sensibilidad y especificidad obtenidas en estas condiciones, sino también disminuir en lo posible el número de etapas, nos lleva a pensar en el reemplazo de la técnica polarográfica por la espectrofotometría de llama, que es una de las técnicas instrumentales que más ventajosamente reemplaza a las clásicas en la determinación de elementos de fácil excitación a la llama (como ser los alcalinos y alcalinos terrosos) dada la gran rapidez y especificidad de la determinación y donde el número de etapas está notablemente reducido.

El talio es un elemento relativamente poco sensible, si se lo compara con los mencionados anteriormente; excitado a la llama emite dos líneas analíticas, una a 577 milimicrones y otra a 535 milimicrones, y sus sensibilidades son respectivamente 0,6 y 1,2 ppm de talio por % de "T" (3).

En el seno de la llama la mayoría del talio está presente como elemento libre, y de ningún modo combinado químicamente con los gases componentes de la llama (4). También se han identificado bandas amarillas y anaranjadas muy débiles en el espectro de llama del talio como debidas al TlH.

Un estudio preliminar de curvas calibradas obtenidas a partir de soluciones puras de talio en medio acuoso ha sido realizado, con el objeto de conocer el comportamiento de este

TABLA I

Concentración de Tl en ppm	Emisión a 377,8 mμ, sin fotomul.	Emisión a 377,8 mμ, con fotomult.	Emisión a 535 mμ, con fotomult.
	T %	T %	T %
40	100	100	100
30	91	89	87
20	82	76	77
10	76	65	65
0	66	53	52

TABLA II

Concentración de Tl en ppm	Emisión a 377,8 mμ con fotomultiplic.	Emisión a 535,0 mμ con fotomultiplic.
	T %	T %
100	100	100
80	86	87
60	73	72
40	60	58
30	53	51
20	45	44
10	38	37
0	30	30

elemento en la espectrofotometría de llama, utilizando espectrofotómetros con y sin fotomultiplicador, llama de oxígeno-acetileno y operando a 377,8 y 535 milimicrones.

En las tablas I y II figuran los valores obtenidos en estos ensayos. La sensibilidad obtenida es relativamente baja y concuerda con las referencias que figuran en la bibliografía (Beckman Bulletin nº 753).

Se ha comprobado también que el estado de valencia no

influye en el valor de la emisión ya que con soluciones de Tl (I) y de Tl (III) de la misma concentración se obtiene la misma emisión.

El uso de solventes orgánicos en la espectrofotometría de llama (5) conduce a una exaltación de la emisión muy significativa. Cuando un elemento es aspirado a partir de una solución a la cual se ha adicionado un solvente orgánico miscible con la fase acuosa, se produce un aumento de la emisión de tres a siete veces. Una gran intensificación puede obtenerse en algunos casos, extrayendo el elemento a determinar en un solvente orgánico no miscible con la fase acuosa en el cual sea soluble, y aspirando directamente en la llama la fase solvente.

Stavinoha y Nash (6) han desarrollado una técnica para la determinación de talio en orina, en la cual usan 2 octanona como solvente no miscible.

En el presente trabajo se adoptó la etil-amil-cetona (3 octanona) como solvente para la extracción del talio y como medio no acuoso para su determinación espectrofotométrica usando la llama como fuente de excitación, estudiándose las diferentes variables que pueden influir en su uso, así como las interferencias de algunos elementos que podrían ser extraídos en esas condiciones, por ser fácilmente solubles en solventes orgánicos, y teniendo como meta lograr un método aplicable en una muestra cualquiera sea su origen y composición, y contemplando la presencia de materia orgánica.

Se ha intentado también trabajar en medio hidroacético (al 50 %). No se obtuvo ninguna ventaja con respecto al medio acuoso, y operando con metil-etil-cetona, si bien se consigue un aumento de sensibilidad, no se tuvo reproductibilidad de los valores.

INSTRUMENTAL

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman modelo D.U., equi-

pado con fotomultiplicador y accesorios para llama con quemador para oxiacetileno.

REACTIVOS

Solución patrón de talio de 1 000 ppm (1 ml = 1 mg de Tl^+), preparada a partir de sulfato talioso p.a.. Por dilución de esta solución se prepararon las soluciones tipo utilizadas.

Solvente: etil-amil-cetona (3 octanona) suministrada por Shell, Compañía Argentina de Petróleo S.A.

Acidos: clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico y perclórico concentrados, de calidad p.a.

PARTE EXPERIMENTAL

La utilización de la etil-amil-cetona como solvente para la extracción del talio y su determinación por succión directa de esa solución en el mechero del espectrofotómetro de llama nos lleva a un método sencillo y rápido.

El comportamiento del talio en ese solvente ha sido estudiado tomando como punto de referencia una curva calibrada preparada de la siguiente manera: se mide, utilizando una microbureta, 0,0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 y 1,0 ml de una solución de talio de 100 ppm (obtenida por dilución de una solución patrón de 1 000 ppm), y se transfieren a un vaso de precipitación de 50 ml. Se adiciona 1 ml de ácido bromhídrico p. a. y 2 gotas de agua de bromo, calentando suavemente hasta decoloración (eliminación del exceso de bromo), se deja enfriar y se adiciona 5 ml de solvente (etil-amil-cetona), se agita por rotación y se trasvasan las dos fases a un tubo de centrifuga cónico de 12 ml, se lava el vaso con otros 5 ml de solvente que se pasan al tubo cónico. Se agita enérgicamente para

TABLA III

Concentración de Tl en etil-amil- cetona, ppm	Nº 1 emisión T %	Nº 2 emisión T %	Nº 3 emisión T %
10	100	100	100
8	84	81,5	80
6	58	61,5	60
4	39	40	39
2	19	20	20
0	0	0	0

poner en contacto íntimo las dos fases, se deja decantar y se centrifuga para completar la separación de las fases. Mediante una pipeta que se introduce hasta el fondo del tubo cónico se retira la fase acuosa que no interesa y la fase orgánica con el talio disuelto se lleva al espectrofotómetro y se mide la emisión a 377,8 milimicrones.

Para ello se ajusta el espectrofotómetro pulverizando primeramente el blanco del solvente (solución de 0 ppm de Tl) con la pantalla abierta, llevando a cero el galvanómetro mediante el control "dark current", operando en el máximo de sensibilidad y cero supresión 3, presión de acetileno 2,5 lb/pulg² y presión de oxígeno 10 lb/pulg². Se pulveriza luego la solución más concentrada colocando el dial de transmisión en 100 y llevando nuevamente a cero el galvanómetro variando la ranura. Si es necesario se efectúa un nuevo ajuste repitiendo la operación. Se miden luego las emisiones correspondientes a las soluciones intermedias.

De esta manera se consigue abarcar la totalidad de la escala (de 0 a 100 % de T) entre la solución más diluída y la más concentrada de la curva calibrada. Con una escala patrón de concentraciones diferentes se opera de la misma manera, buscando previamente la sensibilidad adecuada.

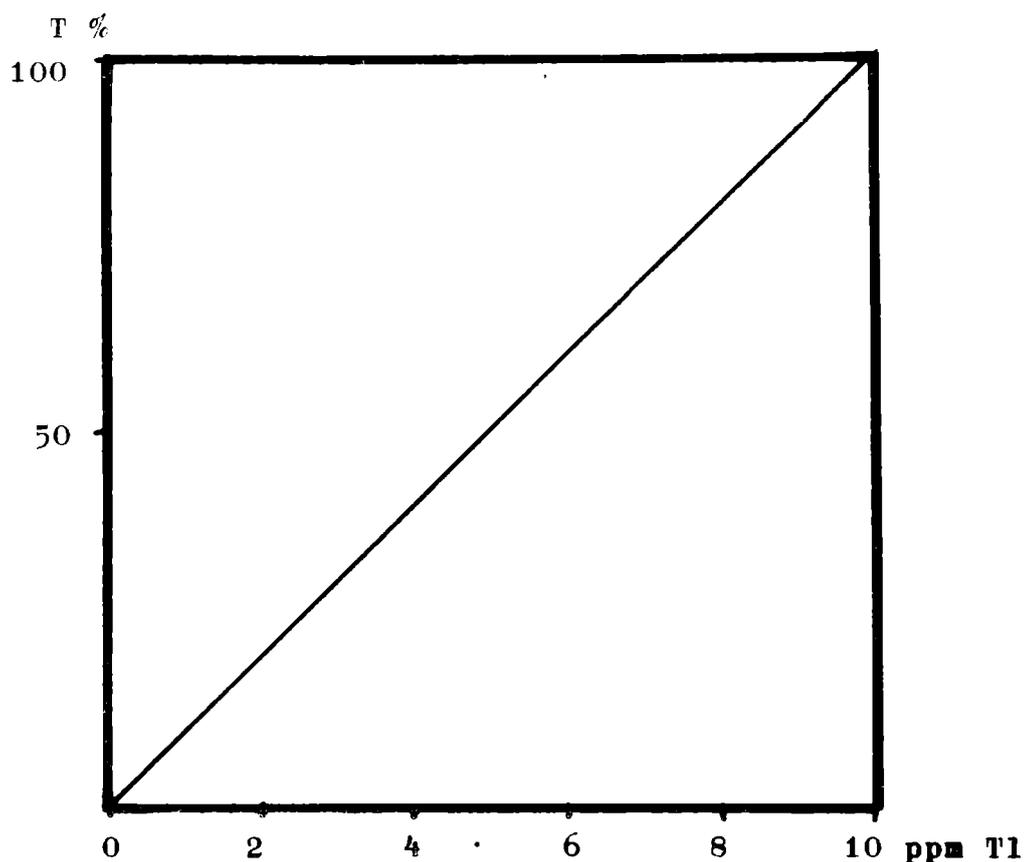


Fig. 1

Curva de emisión-concentración de soluciones de talio en etil-amil-cetona

Los valores de emisión obtenidos en estas condiciones son los que figuran en la tabla III, y nos muestran una suficiente sensibilidad y buena reproductibilidad a través de tres ensayos.

Si llevamos los valores de la tabla III a un gráfico vemos que la curva emisión - concentración es prácticamente una recta a 45 grados.

TABLA IV

Concentración de Tl en etil- amil-cetona. ppm	Emisión de las soluciones		
	Recient.prepar.	24 h prepar.	125 h prepar.
	T %	T %	T %
10	52	52	-
20	98	100	-
10	52	-	51
20	100	-	99

TABLA V

ml de soluc. de Tl de 100 ppm	ml de fase acuosa, HBr 1:1	Serie A		Serie B	
		Emisión Extrac.		Emisión Extrac.	
		T %	%	T %	%
0,0*	1	0	-	0	-
0,5*	1	50	100**	50	100**
1,0*	1	100	-	100	-
0,5	2,5	50	100	50	100
0,5	5	50	100	50	100
0,5	10	47	94	50	100
0,5	15	48	96	49,5	99

* Curva de referencia

** Se considera que se ha extraído el 100 % del talio

La estabilidad del talio en etil-amil cetona preparada como se ha indicado más arriba fue estudiada midiendo la intensidad de emisión a 377,8 milimicrones luego de transcurridas 24 y 125 h de su preparación, comparándola con la intensidad de emisión de soluciones recientes de igual concentración.

De acuerdo a los valores que figuran en la tabla IV se concluye que las soluciones son estables dentro de los intervalos estudiados.

EFFECTIVIDAD DE LA EXTRACCION

Para comprobar la efectividad de la extracción del talio mediante el solvente etil-amil-cetona se efectuaron los siguientes ensayos:

Se preparó una curva de referencia midiendo 0,0 - 0,5 y 1,0 ml de una solución de talio de 100 ppm y se evaporó a casi seco, se agregó luego 1 ml de ácido bromhídrico 1:1, una gota de agua de bromo para oxidar el talio a Tl (III), se calentó suavemente para eliminar el exceso de bromo. Se extrajo luego el talio utilizando 5 ml de solvente.

Se midió por separado cuatro alícuotas de 0,5 ml de esa misma solución de talio de 100 ppm, se evaporó a casi seco tomándose el residuo con 2,5 - 5 - 10 y 15 ml de ácido bromhídrico 1:1, 1-2 gotas de agua de bromo y se calentó suavemente para eliminar exceso de bromo. Se procedió a extraer el talio en esas condiciones con 5 ml de solvente en cada ensayo, efectuándose una sola extracción, al igual que para la curva de referencia. Los valores de emisión obtenidos operando sobre la fase solvente y para dos series de ensayos figuran en la tabla V.

Para poder concluir que la extracción del talio en estas condiciones es total, la serie de ensayos mencionados han sido complementados verificando la ausencia de talio en la fase acuosa remanente luego de la extracción con etil-amil-cetona. Para ello se evaporó dicha fase acuosa hasta el volumen de 1 ml, se adicionó 1 ml de ácido bromhídrico y gotas de agua de bromo, por calentamiento suave se eliminó el exceso de oxidante y se extrajo con 5 ml de solvente. Se midió la emisión en la fase orgánica, ajustando el espectrofotómetro con la curva calibrada del ensayo anterior. La emisión medida fue de 0 % T, lo cual indica que no quedan cantidades significativas de talio en la fase acuosa. Podemos llegar a la conclusión que la extracción del talio en acidez bromhídrica 1:1 es prácticamente 100 %.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ

La eficiencia de la extracción en función de la acidez fue estudiada operando sobre 0,1 mg de talio en medio bromhídrico de concentración 6,8 - 3,4 - 1,7 y 0,85 molar, comparando con testigos obtenidos a partir de 0,0 - 0,1 y 0,2 mg de talio en acidez bromhídrica 6,8 molar (1:1). El volumen de la fase acuosa durante la extracción fue de 1 ml, se oxidó con 1 - 2 gotas de agua de bromo, eliminándose el exceso y utilizando 5 ml de solvente en una sola extracción.

Los valores obtenidos que figuran en la tabla VI indican que la acidez no tiene ninguna influencia sobre la extracción dentro de los ámbitos ensayados.

RELACION FASE ACUOSA/FASE SOLVENTE

Variando la relación fase acuosa fase solvente, manteniendo constante la acidez en 6,8 molar, se obtienen valores

TABLA VI

mg de Tl	Acidez bromhídrica moles/litro	Emisión T %
0,0*	6,8	0
0,1*	6,8	51
0,2*	6,8	100
0,1	6,8	51
0,1	3,4	51
0,1	1,8	51
0,1	0,85	51

* testigos

TABLA VII

mg de Tl	Volumen fase acuosa, ml	Volumen fase solvente, ml	Emisión T %
0,0	1	5	42
0,1	1	5	71
0,2	1	5	100
0,1	1	5	72
0,1	2	5	72
0,1	4	5	72
0,1	6	5	72

TABLA VIII

ml de soluc. de Tl de 100 ppm	Número de lavados	Emisión T %	Tl, mg agregado	Tl, mg recuperado
0,0*	0	0	-	-
0,5*	0	53	-	-
1,0*	0	100	-	-
0,25	1	27	0,025	0,025
0,25	2	26,5	0,025	0,024
0,50	1	51	0,050	0,048
0,50	2	49	0,050	0,047

* curva de referencia

que demuestran que esta relación no influye en la extracción, dentro de los límites estudiados y que figuran en la tabla VII.

El estudio de la relación fase acuosa/fase solvente ha sido realizado con un espectrofotómetro Beckman D.U. sin fotomultiplicador, razón por la cual aparece la solución de referencia de 0 mg de Tl con una emisión de 42 % de T por carecer de supresor de cero.

LAVADO DE LA FASE SOLVENTE

Para el estudio de la influencia del lavado de la fase solvente se procedió a preparar una curva de referencia midiendo 0,0 - 0,5 y 1,0 ml de la solución de talio de 100 ppm. evaporando a casi seco, se agregó 1 ml de ácido bromhídrico gotas de agua de bromo, después de eliminar exceso de oxido se extrajo con 5 ml de solvente. Sobre cuatro muestras preparadas tomando 0,25 y 0,5 ml de talio, se procedió a efectuar la

extracción usando la misma técnica que para la curva de referencia, lavando luego el solvente con solución acuosa de ácido bromhídrico al 5 % (0,8 molar), 5 ml. Se midió la emisión a 377,8 milimicrones usando el control de sensibilidad en 4, y el cero supresión en 1 y una ranura de 0,07 mm.

De acuerdo a los valores obtenidos (tabla VIII) se llega a la conclusión de que la pérdida de talio por lavado del solvente es inferior al 5 %, que para el caso de cantidades dentro del orden de las ensayadas no tiene significación práctica.

SENSIBILIDAD

Se efectuaron ensayos comparativos de intensidad de emisión, tratando de buscar la mínima concentración de talio que de una máxima respuesta, operando en fase acuosa y en fase solvente. Con soluciones de talio de 10 ppm en fase acuosa y con soluciones en fase solvente de 2 ppm se han encontrado los siguientes valores de emisión:

	Concentración de Tl en ppm	Emisión T %
Fase acuosa . . .	0	0
Fase acuosa . . .	10	50
Fase solvente . .	0	0
Fase solvente . .	2	100

En ambos casos se ha operado con el control de sensibilidad al máximo. Es evidente que la sensibilidad aumenta unas diez veces operando con este solvente.

TABLA IX

Elemento	mg	Tl agrega- do, mg	Tl recuperado, mg		
			Serie A	Serie B	Serie C
Au	1	0,050	0,049	-	-
As	1	0,050	0,046	-	-
Fe	1	0,050	0,049	-	-
Cr	1	0,050	0,045	-	-
Sb	1	0,050	0,046	-	-
Mo	1	0,050	0,046	-	-
Au	2	0,050	0,040	0,050	0,050
As	2	0,050	0,046	0,050	0,050
Fe	2	0,050	0,047	0,060	0,055
Sb	2	0,050	0,036	0,050	0,050
Mo	2	0,050	0,040	0,050	0,050
Cr	2	0,050	0,048	0,050	0,046
Hg	2	0,050	0,048	0,050	0,046
Sn	2	0,050	0,045	0,050	0,055
1 mg de c/uno		0,050	0,055	0,055	0,055

INTERFERENCIAS

Se han estudiado las interferencias que podrían ocasionar la presencia de otros iones cuando el talio es extraído y determinado en la forma descrita, en presencia de oro, arsénico, hierro, cromato, antimonio, molibdeno, mercurio, estaño, selenio, telurio, platino, cobre, bismuto y cadmio. Se han elegido estos elementos porque algunos de ellos pertenecen al grupo de los extraíbles y podrían también ser extraídos en el solvente utilizado, y otros por emitir al ser excitados en longitudes de onda cercanas a las del talio y que eventualmente podrían pasar al solvente ya sea por una mala separación de las fases o por desconocimiento de las solubilidades de los mismos en la fase solvente por falta de información.

Se efectuaron varias series de ensayos con 0,05 mg de talio frente a 1 y 2 mg del elemento estudiado y realizando una sola extracción con 5 ml de solvente operando en las condiciones de extracción conocidas.

De acuerdo a los valores que se encuentran tabulados en las tablas IX y X la interferencia que podrían ocasionar estos elementos no es significativa en las condiciones del ensayo.

TECNICA PROPUESTA

La técnica que se propone para la determinación de talio en cantidades del orden de los microgramos, considera todos los tratamientos a que debe ser sometida una muestra cualquiera sea su origen y composición.

Una cantidad de muestra que tenga menos de 10 microgramos de talio se trata con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico en relación 1:1:1 evaporando hasta desprendimiento de vapores sulfúricos, en caso de presencia de materia orgánica conviene efectuar previamente un tratamiento nítrico sulfúrico evaporando 2 ó 3 veces a humos densos de sulfúrico, y completar luego el tratamiento con la mezcla sulfonítrica-perclórica evaporando a pequeño volumen (aproximadamente 0,5 ml). Se adiciona luego una mezcla de clorhídrico-bromhídrico y bromo y se evapora en vaso abierto a fin de eliminar los elementos destilables, reduciendo el volumen hasta 0,5 ml.

Se adiciona 1 ml de ácido bromhídrico y gotas de agua de bromo calentando suave para eliminar el exceso de bromo. Se deja enfriar y se agrega 5 ml de solvente (etil-amil-cetona), se agita enérgicamente, se pasa a un tubo de centrifuga cónico, se vuelve a agitar en el tubo y se centrifuga. Mediante una pipeta de punta afinada se extrae la fase acuosa que no interesa y la fase orgánica se lleva al espectrofotómetro donde se mide la emisión a 377,8 milimicrones. Paralelamente

TABLA X

Elemento	mg	Tl. agrega- do, mg	Tl recuperado, mg		
			Serie A	Serie B	Serie C
Se	2	0,050	0,049	0,050	-
Te	2	0,050	0,040	0,054	-
Pt	2	0,050	0,038	0,063	0,050
Cu	2	0,050	0,045	0,040	0,050
Bi	2	0,050	0,049	0,050	-
Cd	2	0,050	0,048	0,048	-
1 mg de c/uno		0,050	0,050	0,048	-
1 mg de c/uno		0,00	0,00	-	-

TABLA XI

Talio agregado en microgramos		Talio recuperado en microgramos
A)	2,5	3,0
	5,0	5,0
	7,5	7,5
	10,0	9,6
	0,0	0,0
B)	1,0	1,1
	2,0	1,9
	3,0	2,9
	5,0	5,0
	0,0	0,0

se mide la emisión correspondiente a la curva calibrada.

Curva calibrada

La curva calibrada se prepara midiendo alícuotas de una solución de talio de 1 ppm (1 microgramo/ml) a fin de obtener una escala comprendida entre 0 y 10 microgramos. Para ello se miden 0 - 2 - 4 - 6 - 8 y 10 ml de la solución de talio de 1 ppm, se llevan a seco por calentamiento suave, se toma el residuo con 1 ml de ácido bromhídrico 1:1 y gotas de agua de bromo, se calienta suave para eliminar el exceso de bromo y se extrae con 5 ml de solvente en la forma ya indicada en la técnica. La concentración de talio en el solvente será de 0 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 y 2,0 ppm.

En caso de que la muestra tenga cantidades mayores de talio deberá utilizarse una curva calibrada de concentraciones mayores.

ENSAYOS DE RECUPERACION

Ensayos de recuperación aplicando la técnica propuesta han sido efectuados y sus resultados figuran en la tabla XI.

CONCLUSIONES

El talio es extraído cuantitativamente en etil-amil-cetona, cuando es oxidado a Tl (III) con agua de bromo, lo que permite separarlo de los iones no extraíbles.

La pulverización directa de la fase orgánica en el quemador del espectrofotómetro aumenta la sensibilidad aproximadamente unas diez veces con respecto a las soluciones acuosas.

La técnica adoptada contempla un caso general (presencia de materia orgánica, caso de análisis toxicológicos, etc.)

y donde el talio se encuentra en pequeñísimas cantidades y es posible determinar hasta 1 microgramo de talio con un error de 10 %, perfectamente aceptable para estas cantidades. Además esta técnica tiene la ventaja de poder ser aplicada a muestras que contengan talio en cantidades mucho mayores que las ensayadas, cambiando el rango de la curva de calibración, conservando la simplicidad y el reducido número de etapas.

BIBLIOGRAFIA

- 1). Miniussi, C. L. y Mennucci, L. A. - Rev. de la Fac. de Ciencias Químicas (Univ. Nac. de La Plata). T. XXXIV, 67 (1964).
- 2). Mennucci, L. A. - Anales Asoc. Quím. Argentina, 41, 11 (1953).
- 3). Dean, J. A. - "Flame Photometry"; p. 236. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 4). Dean, J. A. - "Flame Photometry", p. 236. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 5). Dean, J. A. - "Flame Photometry", p. 51. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 6). Stavinoha, W. B. and Nash, J. B. - Anal. Chem., 32, 1695 (1960).