

A27800013

ISSN 0325 - 1403

CNEA 420
Informe

**Determinación
Complejo-Potenciométrica del
Mercurio (II) en Clormerodrina
y Cloruro Mercúrico Marcados
con Mercurio Radiactivo**

Eduardo E. Duek

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1976

Duek, E. E.

Determinación complejo-potenciométrica del mercurio (II) en clomerodrina y cloruro mercuríco marcados con mercurio radiactivo. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.

8 p. 26 cm. (Informe CNEA, 420)

Isótopos radiactivos, Producción de; Química analítica.

621.039.8.002

543

Duek, E. E.

Determinación complejo-potenciométrica del mercurio (II) en clomerodrina y cloruro mercuríco marcados con mercurio radiactivo. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.

8 p. 26 cm. (Informe CNEA, 420)

Isótopos radiactivos, Producción de; Química analítica.

621.039.8.002

543

Duek, E. E.

Determinación complejo-potenciométrica del mercurio (II) en clomerodrina y cloruro mercuríco marcados con mercurio radiactivo. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.

8 p. 26 cm. (Informe CNEA, 420)

Isótopos radiactivos, Producción de; Química analítica.

621.039.8.002

543

CNEA 420
Informe

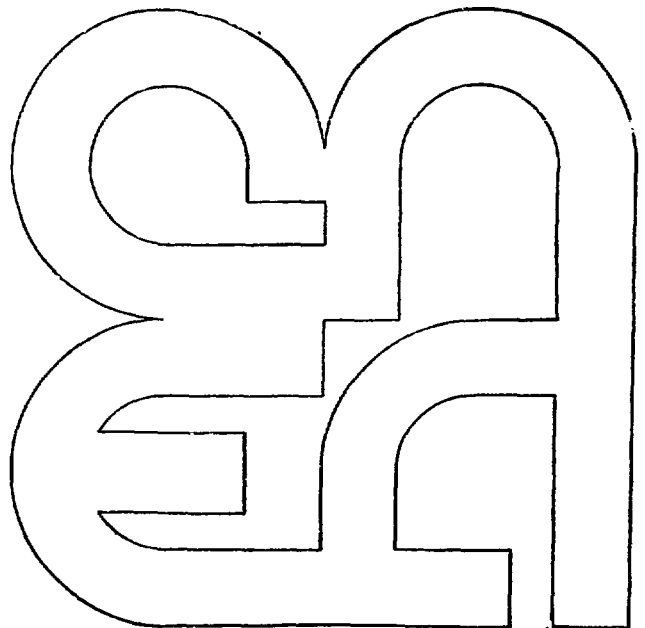
**Determinación
Complejo-Potenciométrica del
Mercurio (II) en Clormerodrina
y Cloruro Mercúrico Marcados
con Mercurio Radiactivo**

Eduardo E. Duek

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1976



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11

**MERCURY 197
MERCURY 203
MERCURY CHLORIDES
NEOHYDRIN
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
LABELLED COMPOUNDS
TITRATION
PH VALUE
POTENTIOMETRY**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DETERMINACION COMPLEJO - POTENCIOMETRICA DEL MERCURIO (II)

EN CLORMERODRINA* Y CLORURO MERCURICO MARCADOS

CON MERCURIO RADIATIVO

Eduardo E. Duek

Aceptado en julio de 1975

RESUMEN

Se describe un método para la determinación del mercurio (II) en clormerodrina y cloruro de mercurio radiomarcados.

Habiéndose obtenido previamente la actividad del compuesto en la cámara de ionización, el cálculo del valor de la actividad específica resulta inmediato.

La determinación se basa en una titulación complejométrica, cuyo punto final se observa con un "pehachimetro" debido a las características del método y a la rapidez que permite en la medición. Comparativamente se indican los resultados obtenidos en una valoración cuyo punto final se detecta con una mezcla de indicadores.

Se estima el error cometido y se interpretan estadísticamente los resultados.

* Nombre comercial "Neohidrina".

SUMMARY

Complexo-potentiometric determination of Mercury (II) in chlomerodrin and mercuric chloride labelled with radioactive mercury

A method is described for determining the amount of mercury (II) in radioactively labelled chlomerodrin and mercuric chloride.

By measuring the absolute activity in an ionization chamber, the specific activity is therefore immediately obtained.

The determination of Hg (II) is based on a complexometric titration. Because of method characteristics and speed convenience, the end point is observed by means of a pH-meter.

A comparison is made with a determination performed by detecting the end point with color-change indicators.

The error is estimated, and the results are statistically interpreted.

INTRODUCCION

El empleo generalizado de compuestos radiactivos de mercurio (203 y 197) ha llevado a la necesidad de proveer al usuario de los parámetros necesarios para una mejor dosificación. Se hace imprescindible en el caso del mercurio el conocimiento de la actividad específica, ya que tanto el peligro de irradiación como el de toxicidad son importantes. Con dicho valor la evaluación de la magnitud de estos posibles efectos resulta directa.

Los productos evaluados presentan para su análisis las siguientes características:

Cloruro mercúrico: dado su método de producción (Ref. 1) esta solución clorhídrica contiene el mercurio complejoado con el anión cloruro, formando un complejo muy estable ($(Cl_4Hg)^{2-}$) (una solución 0,1 N de Cl_2Hg está disociada menos que el 1%) (2).

Este inconveniente debe ser tenido en cuenta en la elección de la técnica a utilizar. Con el EDTA (ácido etilén-diamino-tetraacético) el mercurio forma un complejo más estable.

Clomerodrina: (3-cloromercuri-2-metoxipropil-urea). Solución acuosa a pH 6-8. Es conocida también con el nombre "neohidrina", de origen comercial.

DROGAS

Las siguientes drogas deben ser de calidad "para análisis":

EDTA: La sal disódica dihidratada puede ser utilizada como patrón primario (3). Para obtener EDTA 10^{-3} M se disuelven 0,3721 g de esta sal en 1000 ml de agua destilada. Esta solución es muy estable en el tiempo.

NaOH: Se utiliza una solución 0,1 N de un factor dado y a partir de ella se preparan las diluciones necesarias.

Rojo de metilo - Verde de bromocresol: 0,100 g del primero y 0,150 g de este último son mezclados y disueltos en 100 ml de etanol. El indicador es rojo en medio ácido, verde en medio básico y en el punto final de la titulación (pH 5 aproximadamente) adopta un color gris acerado.

HgO rojo: Se lo utiliza para preparar soluciones patrón de cloruro de mercurio. Se lo disuelve directamente en ClH 1 N.

EQUIPOS

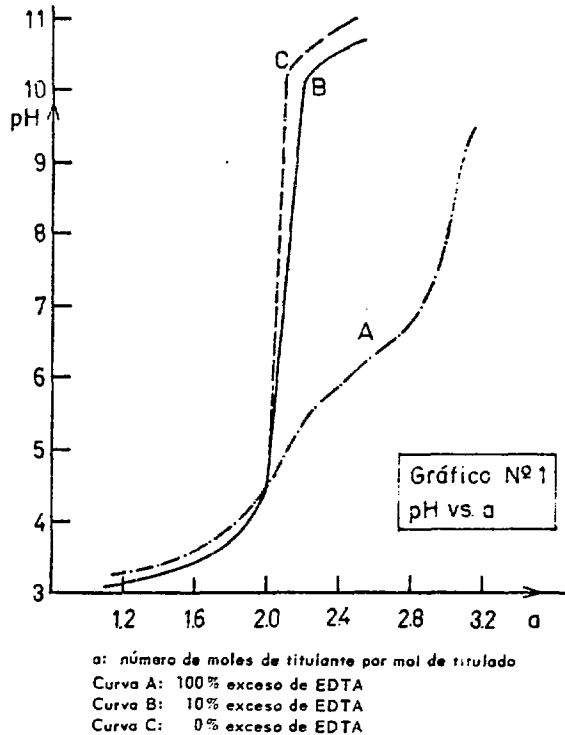
Se utilizó un potenciómetro para pH "Radiometer 28", homogeneizando la solución con un agitador magnético. Para la medición de los volúmenes de NaOH se empleó una bureta micrométrica (división mínima 0,02 ml)

METODO Y PARTE EXPERIMENTAL

El método elegido constituye en realidad una adaptación a nuestras condiciones de trabajo de una técnica propuesta por G. Schwarzenbach (3). Las variaciones principales se basan en un cambio del medio químico, en un pronunciado descenso de las concentraciones a determinar y primordialmente en el uso del potenciómetro en la detección del punto final (aspecto de vital importancia si se tiene en cuenta que la titulación se realiza sobre material radiactivo).

El método se basa en la titulación alcalimétrica de los protones liberados por el EDTA al complejarse con el mercurio. Se parte, en el caso del cloruro mercúrico, de 0,1 ml de solución activa a pH 3 que se lleva a 5 ml con agua destilada. Con NaOH 0,1 N se lleva el pH a 4,8 (que es el valor del EDTA).

Este ajuste es de vital importancia para la exactitud de la determinación. Se agrega ahora el EDTA 10^{-3} M hasta que un nuevo agregado no haga descender más el pH. Es importante no agregar excesos del complejante; en el gráfico N° 1 se observa la curva de titulación para distintos excesos de EDTA (3).



Midiendo cuidadosamente el volumen, se agrega $\text{NaOH } 10^{-3}$ N hasta elevar el pH al valor 4,8. Para comprobar que la titulación ha sido completa se agrega nuevamente EDTA; si el pH variase, se lo llevará con el $\text{NaOH } 10^{-3}$ N a 4,8, sumando este último volumen gastado al anterior.

Cada ml de $\text{NaOH } 10^{-3}$ N equivale a 0,100 mg de mercurio.

Si el compuesto a analizar es clomerodrina, se acidifica con $\text{ClH } 0,1$ N hasta pH 4,8, desde donde la determinación prosigue como la anterior.

RESULTADOS

Se consignan los resultados en la tabla siguiente

DETERMINACION DE Hg

	Producto	Valor de Hg en mg/ml							\bar{X}	S
		Teórico	Medidos							
Indicador	Cl ₂ Hg	0,25	0,25	0,24	0,23	0,24	0,23	0,28	0,24	0,020
Potenciométrico	Cl ₂ Hg	0,250	0,240	0,235	0,242	0,270	0,254	0,244	0,248	0,010
Francesa	Clom.	0,406*	0,431	0,414	0,401	0,422	0,412	0,408	0,415	0,013
Nacional	Clom.		0,270	0,280	0,272	0,254			0,268	

* según datos provistos por el productor

Clom.: Clomerodrina (de procedencia francesa ó nacional)

\bar{X} : valor promedio

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{N}} \cdot \sqrt{\frac{N}{N-1}} \quad (\text{ecuación empleada para muestras pequeñas})$$

(ref. 4)

El rendimiento de la producción de clomerodrina se expresa como el cociente entre la concentración de mercurio hallada y la de partida, Siendo el valor promedio hallado 0,268 mg/ml y el de partida 0,420 mg/ml, el rendimiento será del 63%, valor que concuerda con el aceptado en bibliografía consultada (60 - 70%) (5).

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

De los valores obtenidos podemos deducir que la determinación con punto final potenciométrico tiene, entre otras ventajas, una mayor precisión.

Dado que la actividad se mide con un error no inferior al 5 - 10% se tomará este valor como cota superior de la indeterminación de nuestro método ya que se estima una imprecisión del 5% en medición de volúmenes y diluciones. Por lo tanto la actividad específica estará principalmente afectada por el error en la medición de la actividad.

Desde el punto de vista químico e instrumental las desviaciones se suponen inferiores al valor tomado como cota, aseveración que halla validez en los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Los resultados logrados aseguran que el método propuesto es correcto, dentro de los límites de la sensibilidad de la reacción y del equipo (al utilizar una solución de 10 ppm la escasa respuesta del potenciómetro introduce un error de suma importancia).

De los valores obtenidos se deduce la conveniencia de la elección del "pehachímetro" para la detección del punto final. La rapidez que ofrece, juntamente con el escaso volumen utilizado (0,1 ml) constituyen factores de vital importancia en todo trabajo que implique material radiactivo.

Para una mayor exactitud y precisión en el cálculo de la concentración, se propone el uso de un "pehachímetro" de escala ampliada y primordialmente el empleo de instrumentos que permitan medir microlitros en forma directa (microburetas).

Se deja constancia de que en el caso de la determinación del mercurio en cloromerodrina, se emplea con éxito la técnica propuesta inicialmente para valoraciones sobre material inorgánico. Se amplía de esta manera el ámbito de utilización del método a la determinación de mercurio en material orgánico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M.C. BAEZ, O.J. BONETTO, R.O. MARQUES, 1972, Informe CNEA N° 315.
- 2) F. BERMEJO MARTINEZ, 1958, Química Analítica Cuantitativa p. 535, Ed. Seminario Conciliar.
- 3) G. SCHWARZENBACH, 1957, Complexometric titrations, Ed. Methuen y Cía. Londres.
- 4) M. SPIEGEL, 1969, Estadística, p. 69-73. Ed. Mc Graw-Hill.
- 5) I. LISEWSKA; J. POTOCKI; A. PASTERNAK, 1972, "A Method for Routine Preparation of Very Pure Chloromerodrin, Labelled with ^{197}Hg or ^{203}Hg with High Specific Activity". Journal of Labelled Compounds Vol. VIII N° 4. Oct-Dec. 1972.



