

Figura 5.2. Perfils cinètics ($\lambda = 570$ nm) del derivat del SFT a diferents temperatures de treball. HCl 0,1 M.

A continuació s'estudia quina és la màxima concentració de MBTH amb què es pot treballar. S'assagen concentracions de MBTH que van des de 1×10^{-3} M a $1,5 \times 10^{-2}$ M, per totes les sulfonamides i per diferents concentracions d'àcid. La concentració de Fe(III), es manté a un valor de dos cops la concentració de MBTH. Es comprova que l'efecte de la concentració de MBTH és idèntic per les quatre sulfonamides, i que una concentració de 1×10^{-2} M és la màxima amb què es pot treballar, vist que a concentracions més elevades es produeix precipitació en el medi. Així doncs, s'escull una concentració de MBTH 1×10^{-2} M.

A la figura 5.3 es poden veure els perfils cinètics a 570 nm per la sulfametazina 5×10^{-4} M per reacció amb diferents concentracions de MBTH (HCl 0,1 M).

Ressaltar que tant el valor de la concentració de MBTH, com la temperatura del medi de reacció són escollits sense massa dificultat basant-nos en motius de caire general compartits per les quatre sulfonamides objecte d'anàlisi. Això com a conseqüència del fet que aquestes dues

variables experimentals afecten d'igual manera la seva reacció, i per tant no és possible fer una selecció basada en la capacitat de discriminació entre el senyal proporcionat per cada espècie.

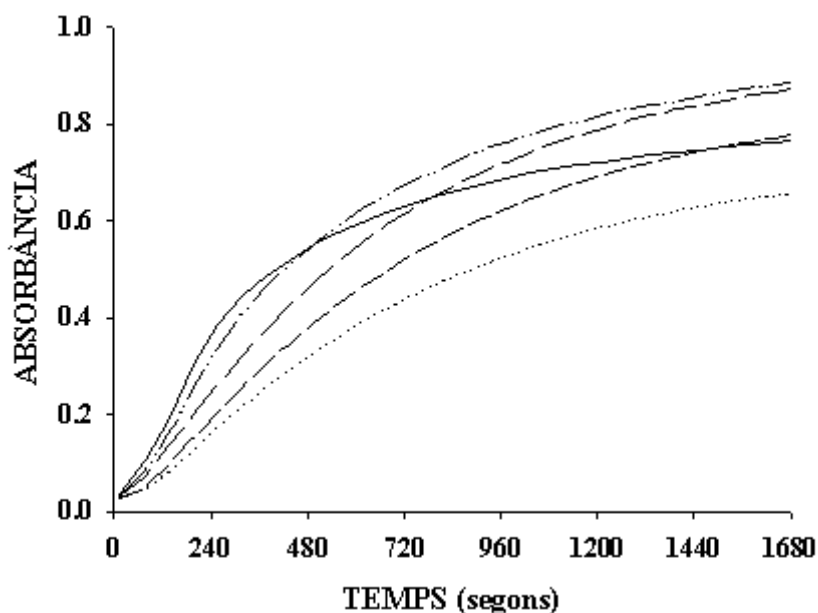


Figura 5.3. Perfils cinètics ($\lambda = 620 \text{ nm}$) del derivat de la SMTZ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ per reacció amb MBTH; $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (...), $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (---), $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ (- -), $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (- · -) i $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (—).

El següent paràmetre que s'avalua és la concentració de Fe(III). Així doncs, s'assagen diferents relacions de Fe(III)/MBTH essent la concentració de MBTH $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. A la figura 5.4 es mostren les diferents experiències per la sulfadiazina, on s'inclouen relacions de Fe(III)/MBTH des d'un valor de 0,5 fins a un valor de 4. Es pot veure a la figura que si s'augmenta la relació Fe(III)/MBTH, augmenta tant la velocitat de la reacció com la seva extensió, i que aquest augment és molt pronunciat quan s'assoleix la relació estequiomètrica. Aquests mateix comportament es repeteix en les altres sulfonamides estudiades.

Si bé l'augment de la velocitat és un fet previsible, no ho és aquest augment tant acusat en l'extensió de la reacció per concentracions de Fe(III) superiors a l'estequiomètrica. Probablement, això últim és deu al fet que un augment en la concentració de Fe(III) en el medi,

augmenta l'extensió de l'oxidació de MBTH per originar l'espècie activa en el procés de copulació, front la desaparició del MBTH del medi per altres processos laterals.

Per altra banda, també cal mencionar que a major concentració de Fe(III), també és més alta la contribució a l'absorbància mesurada provinent del sistema en absència de sulfonamides, tal i com es pot veure a la figura 5.5.

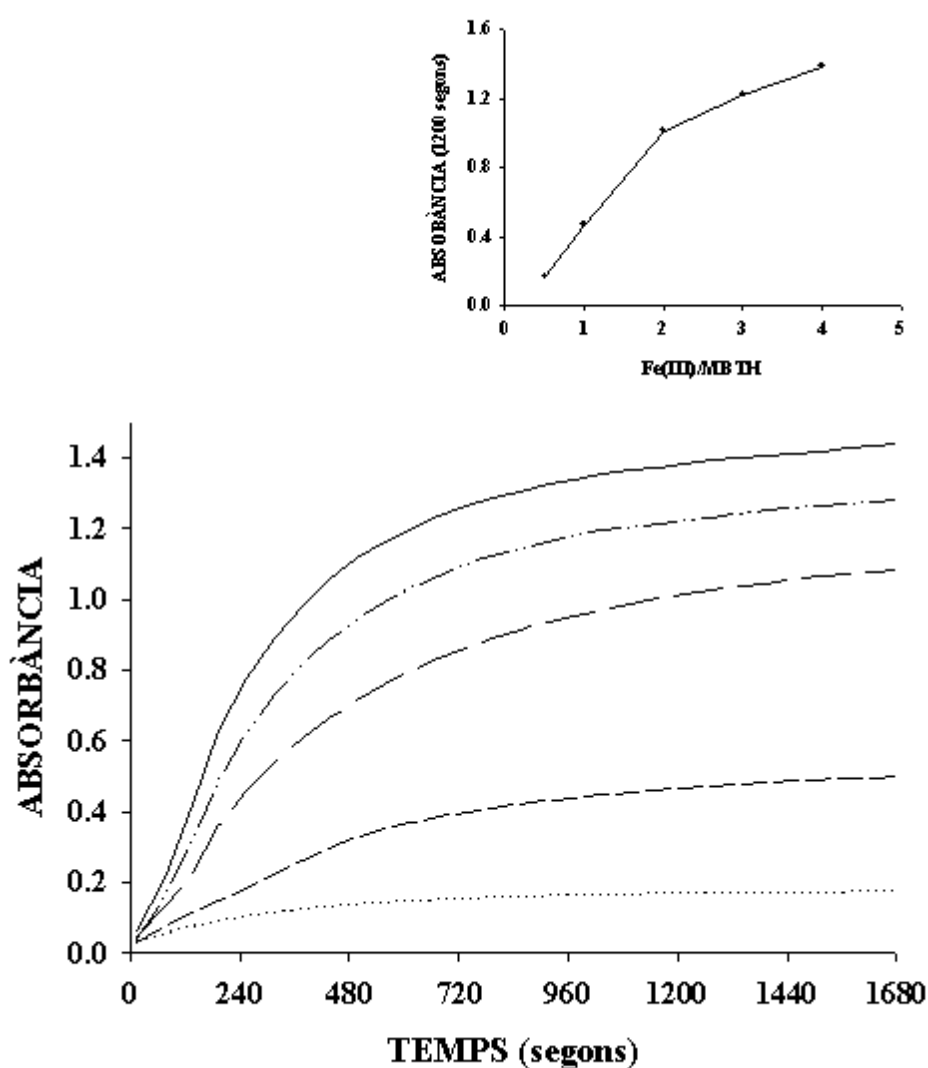


Figura 5.4. Perfils cinètics ($\lambda = 570 \text{ nm}$) del derivat de la SDZ per reacció amb Fe(III)/MBTH; 0,5 (...), 1 (---), 2 (- -), 3 (- -) i 4 (—), HCl 0,1 M.

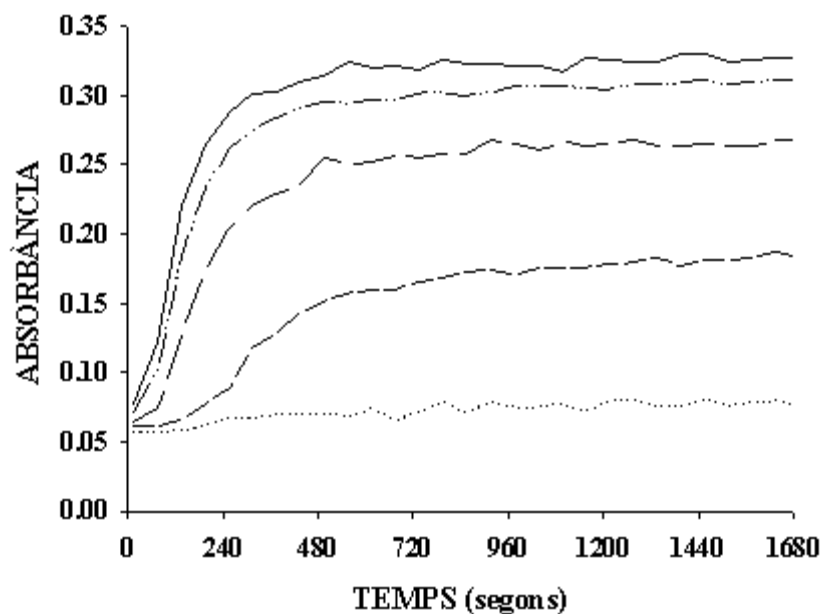


Figura 5.5. Mesura del senyal del blanc ($\lambda = 570$ nm) per relacions Fe(III)/MBTH; 0,5 (...), 1 (---), 2 (- -), 3 (- -) i 4 (—), HCl 0,1M.

Finalment s'estudia l'influència de l'acidesa del medi per cada una de les sulfonamides per separat. Després de la realització d'unes poques experiències, es veu que aquesta variable experimental modifica força tant les velocitats de les reaccions, com els espectres dels diferents productes resultants, i que això ho fa en diferent extensió per les quatre sulfonamides estudiades. Així, l'acidesa constitueix el factor clau per assolir les condicions més favorables per la quantificació simultània d'aquestes quatre espècies.

Pel que fa a la velocitat del procés, la tendència general és de disminuir el seu valor en augmentar la concentració de HCl, cosa previsible tenint en compte el mecanisme de la reacció que té lloc. No tant previsible és el fet que l'acidesa provoqui canvis tant notoris en els espectres dels derivats, especialment per la sulfamerazina i la sulfametazina.

A la figura 5.6 A-B es mostren els espectres del derivat de la sulfametazina ($c = 5 \times 10^{-4}$ M) així com els perfils cinètics a 620 nm per reacció a diferents concentracions de HCl; 0,1, 0,3 i 0,5 M. La concentració de MBTH és de 1×10^{-2} M, i del Fe(III) de 3×10^{-2} M a una temperatura de 25°C.

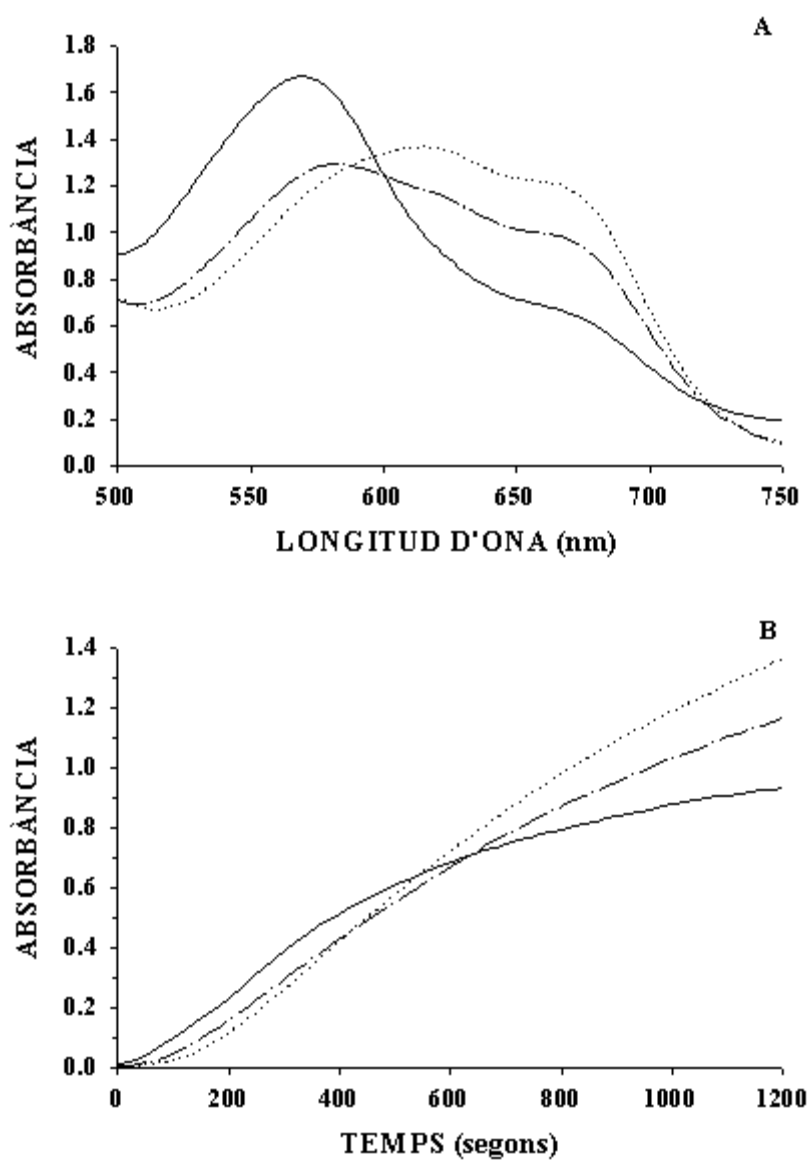


Figura 5.6 A-B. Espectres del derivat de la SMTZ A, i els perfils cinètics a 620 nm B, per concentracions de HCL; 0,1 (—), 0,3 (- -) i 0,5 M (...).

V.4.2.1. EFECTE CONJUNT DE L'ACIDESA I LA CONCENTRACIÓ DE FE[III]

Vist la seva gran influència en el procés que tenen tant la concentració de Fe(III) com l'acidesa, i en previsió de l'existència de interaccions mútues, es decideix fer un estudi conjunt d'ambdues variables experimentals i del seu efecte sobre la discriminació dels senyals. Per això, es segueix un disseny experimental al 2^2 amb valor central, i es defineix una funció de resposta que permeti escollir les condicions més adequades per la resolució de les mesclres.

Els valors extrems de les variables s'escullen per requeriments de caire pràctic com són els d'assolir una velocitat mínima de reacció i uns valors màxims d'absorbància. Els diferents punts del disseny s'assagen de manera individual per les quatre sulfonamides a una concentració de 5×10^{-4} M, per valors de la concentració de HCl compresos entre 0,1 M i 0,5 M, i de Fe(III) entre 1×10^{-2} M i 3×10^{-2} M. A la figura 5.7 es mostren els experiments realitzats, tots ells per duplicat.

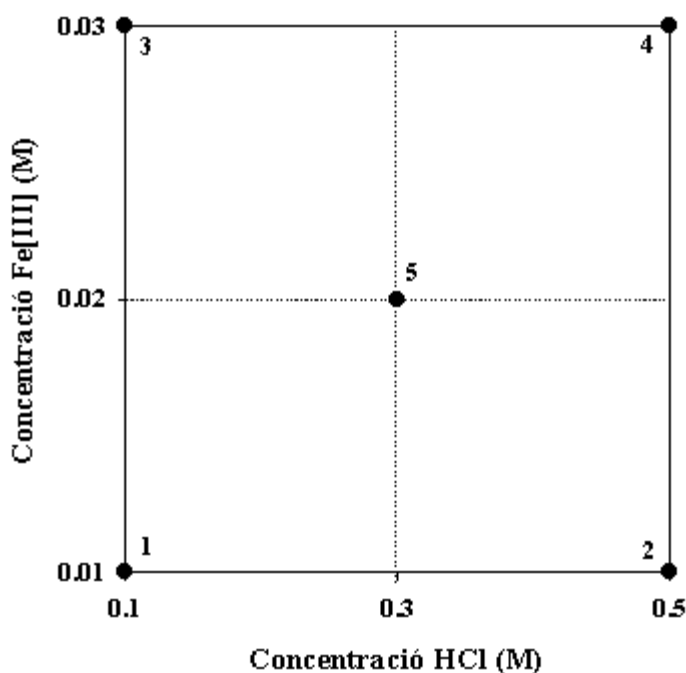


Figura 5.7. Disseny experimental per l'optimització de la concentració de HCl i Fe(III). MBTH 1×10^{-2} M, 25°C.