

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO**



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias
que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato:

CESAR ANTONIO SOTO SALAZAR

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito
para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química.

Director Patrocinante de Tesis:
Prof. M. Inés Toral P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Inés Toral", written over a horizontal line.

Comisión Informante de Tesis:
Dr. Carlos Díaz (Presidente)
Dra. María Baez
Dra. Adriana Carrasco
Dra. Angélica Rubio
Dr. Hugo Pinochet

Three handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal line. The first signature is the most prominent and appears to be "Carlos Díaz". The second signature is less legible, and the third appears to be "Adriana Carrasco".

DEDICATORIA



A mis, padres por fomentar, financiar y soportar mi forma de ser.

A mis dos niñas por su extremada paciencia y amor.

A mis hermanas, por ser como son.

A mis amigos por nunca interesarse en mi vida académica.

“La inteligencia se alimenta de preguntas y no de respuestas”

(A. Einstein)

“Que la lucidez de la niñez te acompañe más allá de tu muerte”

(C. Soto)

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo expresar mis mas sinceros agradecimientos a:

- Mi profesora guía M. Inés Toral, por su apoyo incondicional, interés, ayuda y aliento siempre constantes, en el desarrollo de esta tesis y durante los años anteriores y a Don Luis Torres por su disposición y paciencia, muchas gracias.
- A mis compañeros del Laboratorio Química Analítica Dr. Alfonso Morales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile: Stefanie Pope, Zandra Orellana, Carmen Saavedra, Andrés Tassara, Nelson Lara, Segundo Leiva, Jorge Rivas, Claudio Escobar y en forma muy especial a Carolina Zúñiga.
- A las siguientes personas por su ayuda, disposición y realización de los análisis de IRFT y RMN: Carolina Paipa, Erika Lang, Marcelo Campos, Patricio Iturriaga, Ernesto Clavijo y Andrés Leiva.
- CONICYT: Becas de postgrado 1998 y de Termino de Tesis 2002, por los aportes financieros que hicieron posible la realización de esta Tesis.
- Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile: Becas de Apoyo de Tesis N°14 y 1, 2000 y 2001 respectivamente, por los aportes financieros que hicieron posible la realización de esta Tesis.
- FONDECYT: Proyectos N° 1990033 y 1020692, por los aportes financieros que hicieron posible la realización de esta Tesis.



RESUMEN

Uno de los hechos de mayor impacto a nivel ambiental de los últimos treinta años, ha sido la introducción de convertidores catalíticos en los automóviles, para mejorar la combustión de los combustibles, logrando disminuir en cierto grado la contaminación atmosférica. La combustión incompleta de hidrocarburos produce compuestos inestables, dañinos para el organismo humano y para la vida en general.

En virtud de lo anterior, es necesario el desarrollo de métodos de análisis simples y eficaces, para la determinación de los metales que actúan como catalizadores en los convertidores, estos corresponden a los pertenecientes al grupo del platino (MsGP, rodio, platino y paladio). En este trabajo se estudió la factibilidad de determinar platino, rodio y paladio, utilizando a 3-[2'-tiazolilazo]-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP) como ligante cromóforo y complejante. Sin embargo, del estudio de estabilidad del ligante se encontró que éste era descompuesto para formar una nueva especie química, favorecida por las siguientes condiciones de reacción: 90 °C de temperatura, 60 min de tiempo y $H_0 -5,6 \times 10^{-2}$, luego de obtener este reactivo se procedió a la caracterización química por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear de protones, encontrando que el nuevo ligante correspondía a 4-[N,N-etil-met-azo]-2,6-diaminopiridina ó 2,6-DAPEMA. De este estudio se pudo determinar que dependiendo de las condiciones también es posible obtener complejos de los MsGP con 2,6-TADAP o 2,6-DAPEMA, respectivamente.

Bajo las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de reacción y acidez, para obtener 2,6-DAPEMA, se estudio la formación de los respectivos complejos de platino, paladio y rodio en fase líquida, cuyas conductas espectrales son adecuadas para el desarrollo de métodos analíticos cuantitativos. Para determinar a los MsGP en el estado de complejos con 2,6-DAPEMA en fase líquida, se utilizó la técnica de razón de espectros derivados, obteniendo los siguientes límites de detección: $5,8 \times 10^{-7}$ M para Pd_{Rh} (paladio en presencia de rodio), $5,1 \times 10^{-7}$ M para Rh_{Pd} (rodio en presencia de paladio) y $2,58 \times 10^{-7}$ M para Rh_{Pt} (rodio en presencia de platino). En todos los casos la desviación estándar fue menor que 1,3%. Los métodos desarrollados en fase líquida, fueron validados en muestras con material de referencia enriquecido con platino, paladio y rodio, pues no fue posible obtener material de referencia conteniendo estos metales. Se realizó posteriormente la aplicación en mezclas sintéticas de metales y en matrices reales enriquecidas. Los porcentajes de recuperación para las matrices reales enriquecidas fueron cercanos a 100%, para Pd_{Rh} , 60% para Rh_{Pd} y 40% para Rh_{Pt} ; para las mezclas sintéticas de metales fueron cercanos a 100%, para Pd_{Rh} , Rh_{Pd} y Rh_{Pt} .

En el estudio de la formación de los complejos en fase sólida se encontró que los complejos retenidos en DOWEX50W2x100 correspondían a los complejos MsGP-2,6-TADAP y los resultados no muestran aplicabilidad analítica. La falta de repetibilidad en los resultados experimentales, fue la causa por la que se utilizó un sensor-resina como fase sólida para la retención de los complejos, el cual es formado con tiempo de agitación 50 min y concentración de 2,6-TADAP $8,4 \times 10^{-4}$ M. Al preconcentrar a los MsGP en sensor-resina los valores óptimos de las respectivas variables determinadas fueron: 15 min de tiempo de agitación, 50 mg de masa de sensor-resina y 500 mL de volumen final de dilución. Los resultados muestran gran proyección analítica.

Abstract

One of the facts of more impact at environmental level of the last thirty years, has been the introduction of catalytic convertors in the automobiles, to improve the combustion of the fuels, reason why it was possible to diminish in certain degree the atmospheric contamination. An incomplete combustion generates unstable compound, harmful for the human organism and the life in general.

By virtue of the above mentioned, it is necessary the development of simple and efficient methods, for the determination of platinum group metals (MGP, Rh, Pt and Pd) that act as catalysts in the convertors.

In this work the feasibilities of determining these metals were studied, using a 3-[2'-thiazolylaze]-2,6-diaminopyridine (2,6-TADAP) as complexing and chromophore ligands; however in the study of the ligand stability, it was found that 2,6-TADAP become a new chemical specie with quelate properties, favored by the following reaction condition: 90°C of temperature, 60 min of reaction time and $H_0 -5,6 \times 10^{-2}$. After obtain this new compound, it chemical characterization was carried out, by infrared spectroscopic Fourier transform and protonic magnetic nuclear resonance, finding that the new ligand corresponded at 4-[N,N-ethyl-met-azo]-2,6-diaminopyridine or 2,6-DAPEMA. This study should be depending of the reaction conditions, is also possible to obtain complex of the PGsM with 2,6-TADAP or with 2,6-DAPEMA, respectively.

Under the optimal conditions 2,6-DAPEMA, can form in liquid phase the platinum, palladium and rhodium complexes, the spectral behavior were adequate to the develop quantitative analytic methods for the determination of PGsM

The ratio derivative spectra technique was used, the detection limits reached were of $5,8 \times 10^{-7}$ M for Pd_{Rh} (palladium in presence of rodhium), $5,1 \times 10^{-7}$ M for Rh_{Pd} (rodhium in presence of palladium), and $2,58 \times 10^{-7}$ M for Rh_{Pt} (rodhium in presence of platinum), with an standard deviation smaller that 1,3%.

The method for the determination of platinum, palladium and rodhium, by ratio derivative spectra technique, was validated in reference material enriched with these metals, since reference material containing these metals could not be obtained. Later, the application on enriched real samples and mixtures of metals was carried out. The recovery for enriched real samples was near 100%, for Pd_{Rh}, 60% for Rh_{Pd} and 40% for Rh_{Pt}, for the mixture of metals was near 100%, for Pd_{Rh}, Rh_{Pd} and Rh_{Pt}.

The study in solid phase was divided in two stages, the formation and retention in solid phase of the complexes in a single step was considered first, in order to taking account the formation of the different complex. The second stage is the generation and use of a sensor-resin like solid phase for the retention of the complexes, was divided in two parts, the first corresponding to the formation of the sensor for wich the best values for their variables were, time of agitation 50 min, concentration of 2,6-TADAP $8,4 \times 10^{-4}$ M. The second part corresponds to the optimization of the variables for the formation and retention of the complexes in the sensor-resin, where optimum values for their respective variables, time of agitation 15 min, mass of sensor-resin 50 mg and final volume of dilution 500 mL. The results have analytical projection.

INDICE DE MATERIAS

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes: Detección, determinación y acción biológica de los MsGP	1
1.2. Proceso, método químico analítico y preconcentración en fase sólida	6
1.3. Problemática planteada y técnicas espectrofotométricas de análisis cuantitativo	10
1.4. Azocompuestos como ligantes cromóforos	14
1.5. Postulados e Hipótesis	16
1.6. Objetivos general y específicos	17
2. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1. Reactivos y materiales	19
2.2. Instrumentos y aparatos	20
2.3. Procedimientos experimentales	20
2.3.1. Síntesis de 2,6-TADAP	20
2.3.2. Estudio en fase líquida de los ligantes 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA y de la formación de los complejos con los MsGP	21
2.3.3. Estudio en fase sólida del ligante 2,6-TADAP y de la formación de los complejos con los MsGP	21
(i) Formación de los complejos en fase líquida y retención en resina en una etapa	22
(ii) Formación del sensor-resina	22
(iii) Formación de los complejos en sensor-resina	23
2.3.4. Curvas de calibración en fase líquida	23
2.3.5. Digestión de las muestras de polvo de carreteras	24
2.4. Método para el análisis espectral	25
2.5. Método para la validación	25
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1. Mecanismo de la formación del ligante 2,6-TADAP	26
3.2. Caracterización química del ligante 2,6-TADAP	27

3.3. Estudios preliminares de la conducta espectral del ligante 2,6-TADAP y de los complejos que forma con los MsGP en fase líquida	29
3.3.1. Efecto de la concentración de 2,6-TADAP sobre la formación de los complejos con los MsGP.	29
3.3.2. Efecto del tiempo de reacción sobre la formación del complejo y en la señal espectral del ligante.	30
3.3.3. Efecto de la temperatura sobre la formación del complejo y en la señal espectral del ligante	31
3.3.4. Efecto de la concentración de 2,6-TADAP sobre la formación de los complejos con MsGP.	32
3.4. Estudio de estabilidad de 2,6-TADAP y su transformación molecular (ó reacción de descomposición ácida)	33
3.4.1. Efecto de la temperatura sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP	34
3.4.2. Efecto del tiempo de reacción sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP	35
3.4.3. Efecto de la acidez (H_0) sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP	36
3.5. Efecto de la estabilidad de los complejos en fase líquida formados por 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA con los MsGP	42
3.5.1. Complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA	43
(i) Efecto de la temperatura	43
(ii) Efecto del tiempo de reacción	44
3.5.2. Complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA	46
(i) Efecto de la temperatura	46
(ii) Efecto del tiempo de reacción	47
3.5.3. Complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA	49
(i) Efecto de la temperatura	49
(ii) Efecto del tiempo de reacción	50
3.6. Aplicación del método de Job (MJ) a los equilibrios de formación de complejos de los MsGP con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA	52

3.7. Desarrollo y Optimización de métodos analíticos cuantitativos para la determinación de MsGP al estado de complejos con 2,6-DAPEMA, en fase líquida	55
3.7.1. Selección de la modalidad de la técnica de espectrofometría derivada digital: Espectrofometría derivada de razón de espectros RED	55
3.7.2. Optimización y selección de las variables espectrales de la técnica de RED	57
(i) Factor de suavizado	57
(ii) Factor de amplificación de escala	60
(iii) Longitudes de onda analítica	62
3.7.3. Parámetros analíticos	64
(i) Curvas de calibración para paladio dividido por rodio y viceversa	64
(ii) Curvas de calibración para rodio dividido por platino	66
(iii) Límites de detección y cuantificación	68
3.7.4. Estudio de interferentes en las determinaciones de los MsGP	70
3.7.5. Factibilidad para la determinación de MsGP por RED	71
3.8. Determinación simultánea de paladio y rodio en fase líquida	73
3.8.1. Validación de los métodos analíticos cuantitativos desarrollados para la determinación de paladio y rodio en muestras de agua certificada enriquecida	73
3.8.2. Aplicación de los métodos desarrollados para la determinación de paladio y rodio	74
(i) Determinación de paladio y rodio en mezclas de metales en muestras sintéticas	74
(ii) Determinación de paladio y rodio en matrices reales enriquecidas	77
3.8.3. Discusión y proyecciones analíticas	78
3.9. Determinación de rodio en presencia de platino en fase líquida	80
3.9.1. Validación de los métodos analíticos cuantitativos de determinación de rodio en muestras de agua certificada enriquecida	80
3.9.2. Aplicación de los métodos para la determinación de rodio en presencia de platino	81
(i) Determinación de rodio en mezclas de metales en muestras sintéticas	81

(ii) Determinación de rodio en matrices reales enriquecidas	83
3.9.3. Discusión y proyecciones analíticas	83
3.10. Formación y retención de los complejos de los MsGP con 2,6-TADAP sobre DOWEX50WX2-100 en fase sólida y sus proyecciones analíticas	85
3.10.1. Optimización de las variables involucradas en la retención de 2,6-TADAP sobre DOWEX50WX2-100 utilizado como blanco de reactivo	86
(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral	86
(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral	87
(iii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral	88
3.10.2. Optimización de las variables involucradas en la formación y retención de los complejos de los MsGP con 2,6-TADAP sobre DOWEX50WX2-100	90
3.10.2.1. Complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP	90
(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral	90
(ii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral	91
3.10.2.2. Complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP	93
(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral	93
(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral	94
(iii) Efecto del volumen de final de dilución sobre la conducta espectral	95
3.10.2.3. Complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP	97
(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral	97
(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral	98
(iii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral	99
3.11. Formación de los complejos MsGP-2,6-TADAP en un sensor-resina, 2,6-TADAP-DOWEX50W2x100 como fase sólida	101
3.11.1. Estudio de los efectos de las variables de retención involucradas en la formación del sensor-resina	101
(i) Efecto de la concentración de 2,6-TADAP	101
(ii) Efecto del tiempo de agitación	102

3.11.2. Estudio de los efectos de las variables de preconcentración sobre la retención de los complejos MsGP-2,6-TADAP en el sensor-resina y los respectivos blancos de reactivos	103
3.11.3. Estudio de los efectos de las variables de preconcentración sobre los blancos de reactivos 2,6-TADAP retenido en DOWEX50W2x100	104
(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del sensor-resina	104
(ii) Efecto de la masa de sensor-resina sobre su señal espectral	105
(iii) Efecto del volumen de final de dilución sobre su señal espectral	106
3.11.4. Formación de los complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP en el sensor-resina	108
(i) Efecto del tiempo de agitación	108
(ii) Efecto de la masa de sensor-resina	109
(iii) Efecto del volumen final de dilución	110
3.11.5. Formación de los complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP	112
(i) Efecto del tiempo de agitación	112
(ii) Efecto de la masa de sensor-resina	113
(iii) Efecto del volumen final de dilución	114
3.11.6. Formación de los complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP	116
(i) Efecto del tiempo de agitación	116
(ii) Efecto de la masa de sensor-resina	117
(iii) Efecto del volumen final de dilución	118
3.12.7. Discusión y proyección analítica	119
4. CONCLUSIONES	121
5. BIBLIOGRAFÍA	123
ANEXO 1	129

INDICE DE TABLAS

	Página
1. Procedimiento para el estudio de estabilidad en fase líquida, de los ligantes 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA y los complejos formados con los MsGP.	21
2. Procedimiento para el estudio de estabilidad en fase sólida, del ligantes 2,6-TADAP y los complejos formados con los MsGP.	22
3. Procedimiento para el estudio de la formación del sensor-resina, formado por 2,6-TADAP y DOWEX50X2-100.	22
4. Procedimiento para el estudio de la retención de los complejos sobre el sensor-resina.	23
5. Resultados de RMNH ^I , para 2,6-TADAP.	28
6. Resultados de IRTF, para 2,6-TADAP.	28
7. Resultados de análisis elemental, para 2,6-TADAP	28
8. Resultados de la determinación del punto de fusión, para 2,6-TADAP	28
9. Relación M_xL_y	54
10. Datos estadísticos para las curvas de calibración en la determinación individual de los complejos de paladio y rodio, utilizando diferentes concentraciones de divisor.	65
11. Datos estadísticos para las curvas de calibración en la determinación individual de los complejos de rodio, utilizando diferentes concentraciones de divisor platino.	67
12. Parámetros analíticos para mezclas de Pd-Rh y Pt-Rh	69
13. Estudio de interferentes	70
14. Valores óptimos de variables espectrales y parámetros analíticos.	71
15. Proporciones de los MsGP presentes en polvo de carretera	72
16. Composición química del agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals"	73

17. Validación del método en una muestra de agua certificada “High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals”, enriquecida con paladio (a) y rodio (b).	73
18. Porcentajes de recuperación e influencia de la concentración del divisor ([d]) en la determinación de paladio (a) y rodio (b)	76
19. Porcentajes de recuperación para rodio y paladio.	77
20. Validación con una muestra de agua certificada “High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals”, enriquecida con platino y rodio	80
21. Porcentajes de recuperación e influencia de la concentración del divisor ([d]) en la determinación de rodio.	82
22. Porcentajes de recuperación para rodio	83

INDICE DE FIGURAS

	Páginas
1. Diagrama de transporte de los MsGP hacia el medio ambiente.	2
2. Mecanismo de intercambio iónico en la resina	8
3. Estructura del ligante 2,6-TADAP.	15
4. Mecanismo de síntesis de 2,6-TADAP	27
5. Efecto de la concentración de 2,6-TADAP, sobre su señal espectral medidos contra aire.	29
6. (a) Efecto del tiempo de reacción sobre la señal del ligante 2,6-TADAP. (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la señal del complejo platino (IV)-2,6-TADAP.	30
7. (a) Efecto de la temperatura de reacción sobre la señal de 2,6-TADAP. (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la señal del complejo platino(IV)-2,6-TADAP.	31
8. (a) Efecto de la concentración de ligante sobre su banda espectral. (b) Efecto de la concentración de ligante sobre la señal del complejo platino(IV)-2,6-TADAP.	32
9. (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes T° leídas contra aire: (negro) 0°C, (azul) 15°C, (verde) 20°C, (rojo) 25°C, (celeste) 40°C, (fucsia) 60°C, (amarillo) 70°C, (negro seg.) 80°C, (azul seg.) 90°C. (b) Efecto de la T° sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a: λ_{\max} 503,2 y 404,1 nm.	34
10: (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes tiempos: (negro) 10, (azul) 20, (verde) 30, (celeste) 40, (rojo) 60, (fucsia) 80. (b) Efecto del tiempo sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a λ_{\max} = 503,2 y 404,1 nm.	35
11 (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes valores de $H_0 \times 10^{-2}$: (negro) 2,05, (azul) -1,6, (verde) -3,3, (celeste) -4,5, (rojo) -5,6) y (fucsia) -6,4). (b) Efecto de la acidez (H_0) sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a λ_{\max} 503,2 y 404,1 nm .	36
12. Espectros para 2,6-TADAP luego de reaccionar separadamente en medio de HCl (Azul) y en HClO ₄ (Negro) durante una hora a 90°C de temperatura de reacción	38
13. Espectros de L_1 $4,2 \times 10^{-6}$ M, en el recuadro acercamiento del final del espectro, temperatura 90°C, tiempo de reacción 60 min, concentración de HClO ₄ 0,72 M: Rojo: pH = 0,08 y λ_{\max} = 500 nm. Negro: pH=10 y λ_{\max} = 404 nm.	38

14. Espectros de 2,6-TADAP $4,2 \times 10^{-6}$ M, en el recuadro acercamiento del final del espectro, temperatura 90°C , tiempo de reacción 60 min, concentración de HClO_4 0,72 M: Negro: $\text{pH}=0,14$ y $\lambda_{\text{MAX}}=500$ nm..Azul: $\text{pH}=12$ y $\lambda_{\text{MAX}}=488$ nm. 38
15. Mecanismos de Reacción M_1 y M_2 , para la obtención de L_1 y L_2 . 41
respectivamente
16. (a) Bandas espectrales del complejo platino(IV), a diferentes temperatura: 43
(negro) 15°C , (azul) 25°C , (verde) 40°C , (celeste) 60°C , (rojo) 80°C y (fucsia) 90°C . (b) Efecto de la temperatura sobre la absorbancia del complejo de platino(IV)-2,6-DAPEMA, a λ_{max} 502,3 nm.
- 17.(a) Bandas espectrales del complejo platino (IV) a diferentes valores de 44
tiempo de reacción: (negro) 10 min., (azul) 20min, (verde) 30min, (celeste) 40min, (rojo) 60min y (fucsia) 80min. (b) Efecto del t sobre las bandas espectrales del complejo platino(IV), a λ_{max} 502,4 nm.
18. (a) Bandas espectrales de los complejos paladio (II). Valores de 46
temperatura: (negro) 15°C , (azul) 25°C , (verde) 40°C , (celeste) 60°C , (rojo) 80°C , y (fucsia) 90°C . (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de los complejos de paladio(II) en $\lambda_{\text{max}} = 445,0$ nm y $662,5$ nm.
19. (a) Bandas espectrales de los complejos de paladio (II), a diferentes 47
tiempos: (negro)10 min, (azul) 20 min, (verde) 30 min, (celeste) 40 min, (ojo) 60 min y (fucsia) 80 min. (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la formación de los complejos de paladio (II), en λ_{max} 445,0 y $662,5$ nm .
20. (a) Bandas espectrales del complejo de rodio (III). Rango de temperatura 49
de reacción: (negro) 15°C , (azul) 25°C , (verde) 40°C , (celeste) 60°C , (rojo) 80°C y (fucsia) 90°C . (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la formación del complejo de rodio (III), en $\lambda_{\text{max}} = 455,7\text{nm}$.
21. (a) Bandas espectrales del complejo de rodio (III). A diferentes valores de 51
tiempo: 10 min (negro), 20 min (azul), 30 min (verde), 40 min (celeste), 60 min (rojo) y 80 min (fucsia). (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la formación del complejo de rodio (III), en λ_{max} 452,8 nm.
22. Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de platino 52
(IV).
23. Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de paladio 53
(II).

24. Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de rodio (III). 53
25. Primeras derivadas de mezclas paladio y rodio: En negro paladio variable y rodio constante; y en rojo rodio variable y paladio constante, en diferentes proporciones. 56
26. Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo paladio(II) con rango de concentración entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $1,4 \times 10^{-6}$ M, divididos por el complejo de rodio (III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40. 58
27. Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por el complejo de paladio (II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40. 58
28. Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por complejo de platino (IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40. 59
29. Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de paladio (II) con rango de concentración entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $1,4 \times 10^{-6}$ M, divididos por complejo de rodio (III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000. 60
30. Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por complejo de paladio (II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000. 61
31. Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral correspondiente a la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $14,6 \times 10^{-7}$ M, divididos por complejo de platino (IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000. 61

32. Primeras derivadas de los espectros de los diferentes complejos divididos por su contraparte. (a) Espectro de complejo de paladio (II) con rango de concentración entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $1,4 \times 10^{-6}$ M, dividido por complejo de rodio(III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. (b) Espectro de complejo de rodio(III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, dividido por complejo de paladio(II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. (c) Espectro del complejo de rodio(III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-7}$ M, divididos por complejo de platino(IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M. 63
33. (a) Curvas de calibración de paladio utilizando diferentes concentraciones de divisor rodio: (1) $[d] = 5,8 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 579,9$ nm; (2) $[d] = 7,7 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 595,4$ nm (3) $[d] = 9,7 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 583,4$ nm y (4) $[d] = 11,6 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 561,32$ (b) Curvas de calibración de rodio utilizando diferentes concentraciones de divisor paladio: (1) $[d] = 5,6 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 529,8$ nm; (2) $[d] = 7,5 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 534,4$ nm; (3) $[d] = 8,2 \times 10^{-7}$ M con $\lambda = 536,4$ nm, (4) $[d] = 9,4 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 539,4$ nm y (5) $[d] = 13,2 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 550,8$ nm. 65
34. Curvas de calibración de rodio utilizando diferentes concentraciones de divisor platino: (1) $[d] = 15,4 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 457,5$ nm; (2) $[d] = 25,6 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 422,1$ nm, (3) $[d] = 35,8 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 475,2$ nm, (4) $[d] = 40,9 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 529,6$ nm y (5) $[d] = 46,1 \times 10^{-7}$ M a $\lambda = 404,8$ nm. 67
35. (a) Relación de espectros de paladio y rodio. (b) Primeras derivadas para C_{Pd}/C_{Rh}° : Relación Espectral C_{Pd}/C_{Rh}° , $[d]$ fue $5,8 \times 10^{-7}$ M: (negro) $5,6 \times 10^{-7}$ M, (azul) $7,5 \times 10^{-7}$ M, (verde) $8,5 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,4 \times 10^{-7}$ M, y (rojo) $14,6 \times 10^{-7}$ M. 75
36. (a) Relación de espectros de rodio y paladio. (b) Primeras derivadas para C_{Rh}/C_{Pd}° : (a) Relación Espectral C_{Rh}/C_{Pd}° $[d]$ fue $8,2 \times 10^{-7}$ M: (negro) $3,9 \times 10^{-7}$ M, (azul) $5,8 \times 10^{-7}$ M, (verde) $7,8 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,7 \times 10^{-7}$ M y (rojo) $14,6 \times 10^{-7}$ M. 75
37. (a) Relación Espectral. (b) Primera derivada. Para diferentes concentraciones de rodio, cuando la concentración de divisor ($[d]$) platino fue $4,1 \times 10^{-6}$ M: (negro) $3,9 \times 10^{-7}$ M, (azul) $5,83 \times 10^{-7}$ M, (verde) $7,8 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,7 \times 10^{-7}$ M y (rojo) $1,5 \times 10^{-6}$ M. 82
38. Espectros de ligante a diferentes tiempos de agitación, (negro) 5 min, (azul) 10 min, (verde) 15 min, (celeste) 20 min, (rojo) 30 min, (fucsia) 40 min y (amarillo) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C , dilución 250 mL, masa de resina 250 mg y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M. 86
39. Espectros de 2,6-TADAP con diferentes masas de resina: (negro) 100 mg, (azul) 150 mg y (verde) 250 mg. Condiciones de reacción: tiempo de agitación 15 min, temperatura de reacción 90°C , dilución 1000 mL y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M. 87

40. Espectros de ligantes con diferentes volúmenes finales de dilución, (negro) 200 mL, (azul) 400 mL, (verde) 600 mL, y (celeste) 1000 mL. Condiciones de reacción: tiempo de agitación 15 min, temperatura 90°C, masa de resina 250 mg y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M. 88
41. Espectros del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP a diferentes tiempos de agitación: (negro) 5 min, (azul) 10 min, (celeste) 15 min, (verde) 20 min, (rojo) 30 min, y (fucsia) 40 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración de platino $3,1 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%. 90
42. Espectros del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP con variación de volumen final de dilución: (negro) 200 ml, (verde) 250 ml y (azul) 1000 mL. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL de ácido perclórico 70%. 91
43. Espectros del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP a diferentes de tiempos de agitación: (negro) 10 min, (azul) 15 min, (verde) 20 min, (celeste) 30 min, (rojo) 40 min, y (fucsia) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,252 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración paladio $5,6 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%. 93
44. Espectros del complejo de paladio(II)-2,6-TADAP a diferentes masas de resina: (negro) 100 mg, (azul) 150 mg y (verde) 250 mg. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, concentración de 2,6-TADAP $1,252 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min, 7,5 mL ácido perclórico 70%, dilución 1000 mL y concentración de paladio $1,4 \times 10^{-7}$ M. 94
45. Espectros del complejo de paladio(II)-2,6-TADAP con variación de volumen final de dilución: (negro) 200 mL, (azul) 250 mL, (verde) 490 mL, (celeste) 600 mL y (rojo) 1000 mL. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,2 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL ácido perclórico 70%. 95
46. Espectros del complejo de rodio(III)-2,6-TADAP utilizando diferentes tiempos de agitación: (negro) 5 min, (verde) 10 min, (rojo) 20 min, (amarillo) 30 min, (negro segmentado) 40 min, y (azul segmentado) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura de 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración de rodio $5,6 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%. 97

47. Espectros del complejo de rodio(III)-2,6-TADAP utilizando diferentes masas de resina: (azul) 250 mg, (celeste) 150 mg. Condiciones de reacción: temperatura de 90°C, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min, 7,5 mL ácido perclórico 70%, volumen final 1000 mL y concentración de rodio $1,4 \times 10^{-7}$ M.	98
48. Espectros del complejo de rodio(III)-2,6-TADAP utilizando diferentes valores de volumen final de dilución: (rojo) 200 mL, (celeste) 400 mL, (fucsia) 600 mL y (negro) 1000 mL, con condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL ácido perclórico 70%.	99
49. Efecto de la concentración de ligante en la formación de sensor-resina.	101
50. Efecto del tiempo de agitación, en la formación de sensor-resina.	102
51. Efecto del tiempo de agitación sobre la señal de sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y 50 mg de sensor-resina.	104
52. Efecto de la masa de sensor-resina sobre su señal espectral, los valores de masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (azul), 100 mg (rojo), 150 mg (fucsia), 200 mg (verde) y 250 mg (negro), tiempo de agitación 15 min y dilución 250 mL.	105
53. Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del sensor-resina, los valores de volumen de dilución empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), tiempo de agitación 15 min, 50 mg de masa de sensor-resina.	106
54. Efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del complejo de platino (IV)-2,6TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul); 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.	108
55. Efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (verde), 100 mg (azul), 150 mg (negro), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.	109
56. Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final de dilución empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.	110

57. Efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de paladio (II) 2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y concentración de paladio $6,6 \times 10^{-7}$ M. 112
58. Efecto la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del complejo de paladio (II) 2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (negro), 100 mg (azul), 150 mg (verde), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de paladio $6,6 \times 10^{-7}$ M. 113
59. Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de paladio(II)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min. 114
60. Efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y concentración de rodio $6,8 \times 10^{-7}$ M. 116
61. Efecto la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)- 2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (negro), 100 mg (azul), 150 mg (verde), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), y las condiciones de trabajo fueron: dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de rodio $6,8 \times 10^{-7}$ M. 117
62. Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min. 118
63. Espectros de muestras de sintéticas de material de referencia enriquecidas con: $7,7 \times 10^{-8}$ M de platino y $3,9 \times 10^{-8}$ M de rodio (negro), $9,7 \times 10^{-8}$ M de paladio y $4,9 \times 10^{-8}$ M de rodio (azul) y sin enriquecer (verde). 120

1.

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes, detección, determinación y acción biológica de los MsGP

El automóvil ha cambiado nuestra sociedad e impulsado su crecimiento, pero también ha contribuido a la contaminación del medio ambiente. Sus emisiones afectan principalmente, a todas las poblaciones del sector urbano. El deterioro que ha experimentado el medio ambiente por efecto de la contaminación atmosférica en los últimos treinta años, motivó a los gobiernos de ciertos países desarrollados a enfrentar dicho problema.

A mediados de los años setenta, en Los Angeles (EEUU), se realizaron investigaciones que buscaban establecer las fuentes de emisión de hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno, principales contaminantes atmosféricos. Los resultados de dichas investigaciones, señalaron que las fuentes principales de los altos niveles de contaminación registrados en las grandes urbes de los EEUU eran los automóviles.

Con motivo de esto se legisló con respecto a la disminución en un 90% de los contaminantes en las emisiones de los vehículos. Ello constituyó un estímulo para que la industria automotriz llevase a cabo investigaciones que hicieran factible el cumplimiento de la nueva legislación. Con el fin de disminuir las emisiones, se han incorporado modificaciones en los vehículos, las cuales incluyen, la implementación con un mejor sistema de carburación, la adición de un sistema de inyección secundario de aire y la incorporación de un sistema de control catalítico de los gases de escape. Este último ha sido el que se ha destacado como un medio imprescindible para lograr la disminución de los contaminantes atmosféricos mencionados anteriormente (Berrios J., 1993).

La solución al problema de la contaminación por HC y óxidos de nitrógeno, producto de la combustión de los combustibles fósiles, trae adjunto un problema relacionado también con la contaminación ambiental, correspondiente a la descarga de metales usados como catalizadores en los convertidores catalíticos. Platino, paladio y rodio son los principales componentes de estos convertidores, estos pertenecen a los metales del grupo del platino ó MsGP. En el texto se referirá a paladio, platino y rodio como los MsGP.

Desde el 1° de enero de 1993 los automóviles de toda la Unión Europea han sido fabricados con convertidores catalíticos. En la actualidad hay evidencia convincente de la descarga del MsGP hacia el ambiente, posiblemente por pérdida debida a la abrasión de la superficie interior del convertidor catalítico. Encontrado que el nivel de MsGP ha ido en aumento en el ambiente. La Figura 1 esquematiza el transporte de los metales del MsGP hacia y en el medio ambiente.

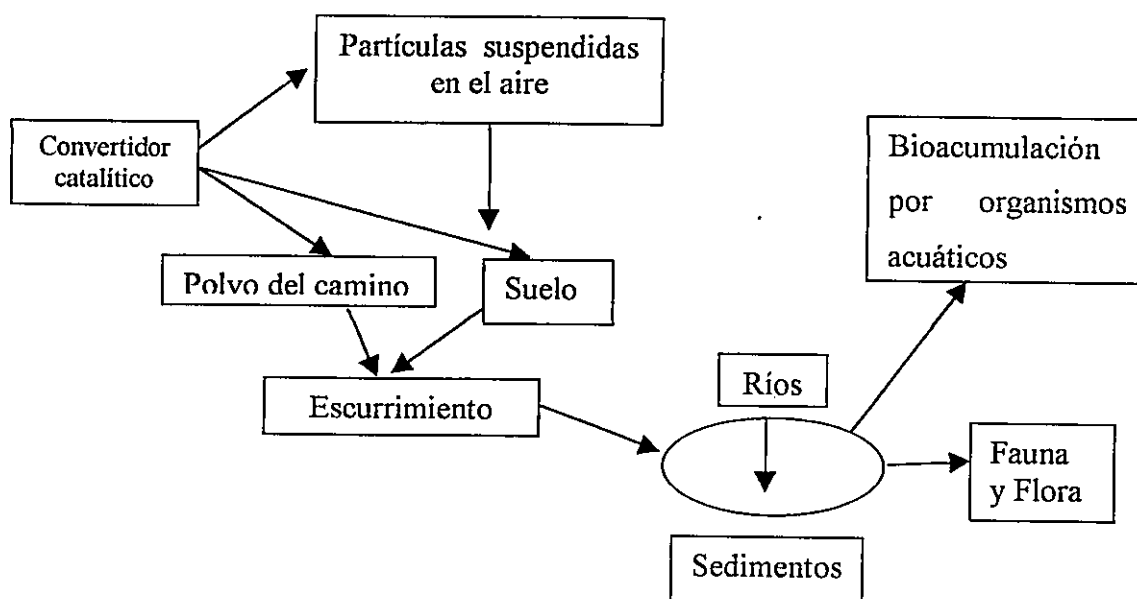


Figura 1: Diagrama de transporte de los MsGP hacia el medio ambiente.

Organizaciones europeas (CEPLACA) han colectado y analizado descargas de humos de vehículos. Los rangos determinados contenido en el particulado, se encuentran entre 113-991 ng/km para Pt, 67-319 ng/km para Pd y 30-237 ng/km para Rh (Rauch S., 1999). Resultados informados muestran un incremento de MsGP en polvo de camino, en el periodo comprendido entre 1984 y 2000, en Suecia (Rauch S., y col., 1999 y 2000), sudoeste de Alemania (Eckhardt J., y col., 1996 y 2000, y Zereine F., y col., 2000 y 2001), España (Palacios M. y col., 2000), EEUU (Ely J., y col., 2001, y Tuit C., y col., 2000), Reino Unido (Jarvis K., y col., 2001), Dinamarca (Thomas U., y col., 2001) y Ghana (Rauch S., y col., 2003), donde las ciudades y carreteras presentan cantidades de MsGP relativamente altas. Paralelamente se han determinado MsGP en sedimentos y especiación en el medio ambiente (Rauch S., y col., 1999, Michalke B. y col., 2000, Weber G., y col., 2000 y Cosden J., y col., 2003).

Dentro de las preocupaciones actuales está determinar si los MsGP emitidos son tóxicos para los organismos vivos, en forma especial para el ser humano, estudios iniciales muestran efectos alérgicos y carcinogénicos de algunos de los compuestos de dichos metales presentes en el medio ambiente. (Balcerzak M., 1997, Barefoot R. 1997, Pyrzska C., 2000 Gebel T., 2000, Merget R., 2000, y Nieboer E., 2001). El platino tiene un potencial efecto positivo en la salud en pequeñas dosis, sus sales están entre los más potentes sensibilizadores conocidos y los efectos carcinogénicos y mutagénicos son disminuidos por las drogas anti-tumorales cis-platin (Nygren O., 2002).

Debido a la estructuración y crecimiento de las ciudades en nuestro país, es difícil trazar políticas de tránsito que lleven a un flujo más rápido y efectivo, sin embargo, esto se ha llevado a cabo desde hace dos años en la Región Metropolitana.

El aumento de la contaminación producida por los MsGP es favorecida por varios factores, entre los que se pueden destacar, la velocidad a la cual se conduce (Helmers E., y col., 1996 y 2000; y Artelt S., y col., 1999 y 2000), el tiempo en que los vehículos están funcionando, ya sea en marcha o detenidos, estos aspectos se favorecen por las distancias recorridas y por los atochamientos vehiculares (Consecuencias directas de las condiciones de tránsito y flujo vehicular), la baja calidad de los combustibles, lo que conlleva el envenenamiento del convertidor y por ende su mal funcionamiento, el alto número del parque vehicular, la cercanía a centros de intercambio económico, financieros, intelectual, etc., donde se conjugan favorablemente los aspectos mencionados anteriormente, cercanía a centros industriales con los que se tenga un gran intercambio vehicular diario, condiciones geográficas que favorezcan el flujo de contaminantes a nivel atmosférico, como la ubicación de ciudades en la Depresión Intermedia, condiciones climatológicas que faciliten la precipitación de los polutantes hacia el suelo (inversión térmica) y las fuentes hídricas.

Ya que el tamaño de las partículas de metales eliminadas por los convertidores está entre 60-100 μm , clasificándolas como respirables, aumenta su peligrosidad ambiental (Zereini F., y col., 2000, Rauch S., y col., 2000 y 2001; Krystina P., y col., 2000, y Lustig S., y col., 2000).

En base a lo anteriormente expuesto y a la forma como está dispuesto el intercambio y el trabajo industrial, financiero, económico, agropecuario, y humano en nuestro país, es de suma importancia determinar el nivel de contaminación de los MsGP, ya que al ser liberados al medio ambiente reaccionan química o físicamente, tanto sus especies orgánicas como inorgánicas, pasan a formar parte de fuentes de agua como ríos, lagos estuarios, etc. (Schafer J., y col., 1998 y 1999, Zereini F., y col., 1997, y Lustig S., y col., 1996 y 1998).

Por ejemplo, algunos de los compuestos de los MsGP poseen actividad genotóxica en bacterias y en células de mamíferos, también son causales de cuadros alérgicos (Niebor E., 2001). Por estas razones, se necesitan una mayor cantidad de trabajos multidisciplinarios, para lograr determinar la conducta geobioquímica, solubilidad, movilidad, biodisponibilidad, y estimación del potencial toxicológico y alergeno, de dichos metales. Pero si no es posible la determinación confiable, entonces la preparación para la resolución de problemas resultantes de su acción sobre el medio circundante no será efectiva ni real. Como en todos los metales pesados, su peligrosidad aumenta conforme se acumulan en el tiempo.

Entonces se debe equilibrar la producción de insumos y bienes a nivel regional con políticas ambientales sustentadas en estudios idóneos y acabados en temas de actualidad, como el anteriormente mencionado. Logrando tener un estándar de vida más alto, un crecimiento económico, industrial, social sustentable y acorde con el medio ambiente, llevará a un desarrollo armonioso entre la sociedad y ecosistema al cual pertenecemos.

1.2. Proceso, método químico analítico y preconcentración en fase sólida

La química analítica frente a la problemática de determinación de posibles contaminantes, dispone de una serie de tipos de métodos para realizar los análisis correspondientes, los que difieren entre sí, en la calidad de los resultados generados. Dentro de éstos se destacan los métodos analíticos cuantitativos, con los que se obtienen alta calidad en los resultados, siendo exactos y representativos, acorde a las propiedades analíticas supremas, sustentadas en las propiedades básicas (sensibilidad, selectividad, precisión y muestreo). Dentro del proceso analítico también son contempladas las propiedades complementarias (rapidez, factibilidad, costo-efectividad, seguridad, etc.).

El desarrollo de métodos analíticos cuantitativos, debe ser dirigido en orden a favorecer a las propiedades supremas, y así obtener las condiciones óptimas de trabajo. Luego de esto, se da paso a la etapa de determinación cuantitativa de los analitos. Cabe señalar que, las propiedades analíticas no son independientes entre sí.

Dentro del proceso analítico, las operaciones previas demandan más del 75% del tiempo total que se asigna al proceso analítico, además son las principales fuentes del error total cometido en cualquier determinación (Subramanian G., 1995). El desarrollo tecnológico de esta operación analítica ha sido mínimo, a pesar de su importancia.

Es de alto interés las determinaciones simultáneas de dos, tres o más analitos, ejemplos de esto son las determinaciones simultáneas de .Cu-Fe (Torral M., y col., 1999), Fe-Ru (Torral M., y col., 1999), Cd-Hg (Simonovska B., y col., 1991, y Beamish F., 1972),

El aumento de la sensibilidad y selectividad de un método, se puede lograr incorporando una etapa de preconcentración de la especie libre o complejada sobre un soporte sólido (resinas de intercambio catiónico) adecuado para ser aislado, para posteriormente dar paso a la medición instrumental. La combinación de formación de complejos de alta absorptibilidad, control cinético y preconcentración previa a la medición de las señales espectrofotométricas, es una buena alternativa para el reemplazo del uso de instrumental de alta sofisticación. La clase más importante de intercambiadores iónicos son las resinas de tipo orgánico, cuya estructura o matriz, consiste de una red irregular, macromolecular y tridimensional de cadenas carbonadas. La matriz lleva grupos iónicos, por ejemplo: sulfónicos, carboxílicos ó fosfóricos, como intercambiadores catiónicos. La matriz de la resina es hidrofóbica, sin embargo los componentes hidrofílicos son introducidos por la incorporación de grupos iónicos como los sulfonatos. La estabilidad química, térmica, mecánica y la conducta intercambiadora de la resina depende principalmente de la estructura y el grado de entrecruzamiento de la matriz y de la naturaleza y número de los grupos iónicos fijos. Dicha estabilidad no es ilimitada, la causa más frecuente para el deterioro de la resina son, degradaciones químicas o térmicas de la matriz, por ejemplo, oxidación y pérdida del grupo iónico fijo por hidrólisis térmica. La mayoría de las resinas de intercambio iónico son copolímeros preparados por adición de monómeros vinílicos. Estos polímeros tienen una estabilidad térmica y química más alta que sus precursores, además la polimerización de adición tiene como ventaja el ajuste rápido del grado de entrecruzamiento y del tamaño de partícula.

En este tipo de resinas las más importantes son los poliestirenos unidos de forma cruzada y con grupos de ácidos sulfónicos, que han sido incorporados luego de la polimerización, por un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo DOWEX50WX2-100. (Helfferich F., 1962). La Figura 2 describe la forma en que ocurre el intercambio iónico.

El uso de la espectrofotometría derivada favorece también el incremento de estos parámetros, ya que las derivadas presentan mayor resolución que los espectros clásicos, favoreciendo así la selectividad y mediante la optimización de las variables espectrales se puede aumentar también la sensibilidad y selectividad. Debido a que la medición se realizó en fase sólida es recomendable el uso de celdas con paso de luz de 1-2 mm para disminuir los fenómenos de dispersión. En esta etapa se deben optimizar las condiciones para la retención cuantitativa del analito y las variables espectrofotométricas.

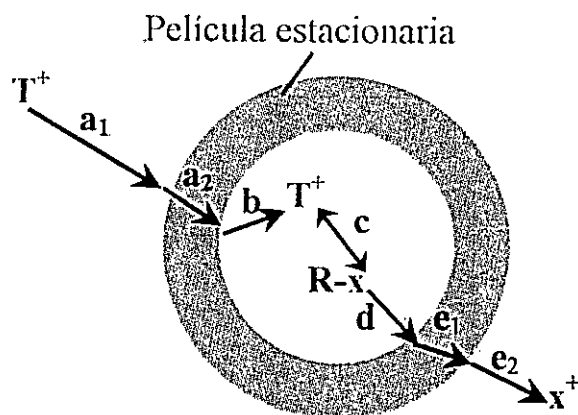
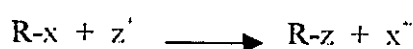


Figura 2: Mecanismo del intercambio ionico en la resina

- a. a_1 y a_2 , difusión de T^+ fuera y en la película estacionaria de la resina, respectivamente.
- b. Difusión de T^+ en el interior de la resina.
- c. Intercambio entre T^+ y x' .
- d. Difusión de x^+ en el interior de la resina
- e. e_1 y e_2 , difusión de x^+ por la película estacionaria de la resina y hacia la disolución, respectivamente.

El desarrollo de la mayor parte de los métodos donde la medición se hace en fase sólida, han sido dirigidos a las determinaciones de analitos individuales evaluados por espectrofotometría clásica, se puede mencionar como ejemplo la determinación de hierro con filtro de intercambio catiónico (Capitán F. y col., 1995). Dentro de los métodos desarrollados en el laboratorio de química analítica, se realizó un trabajo donde se usó una etapa de preconcentración en fase sólida y espectrofotometría derivada digital para la medición instrumental, aplicado a la determinación de hierro y cobre complejados con (2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina) ó TPTZ e hidrocloreto de (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) ó neocuproína, respectivamente, utilizando como fase sólida SEFADEXsp C-25, (Toral M. I., y col., 2002)

Con la adición de la etapa de preconcentración en fase sólida se pretende mejorar los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC), obtenidos en trabajos donde se determinaron Pd-Pt simultáneamente al estado de complejos con 3-(2'-Tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP), por espectrofotometría derivada de segundo orden (Toral M., y col., 2000).

Con la preconcentración es posible llegar a niveles de ng/L y ng/kg como lo demuestra el trabajo realizado en la determinación simultánea de Fe y Cu al estado de complejos, utilizando una mezcla de ligandos (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) y (2,4,6-tripiridil-s-triazina) con el objeto de incrementar la selectividad, los complejos obtenidos en SEFADEX A-25, fueron evaluados en fase sólida por espectrofotometría derivada de tercer orden (Shibata S., y col., 1973, y Palaniappan R., y col., 1990). Los límites de detección encontrados para Fe y Cu fueron 44 ng/L y 140 ng/L, respectivamente.

1.3. Problemática planteada y técnicas espectrofotométricas de análisis cuantitativo

Esta investigación fue orientada a desarrollar nuevos métodos analíticos cuantitativos, para la determinación de MsGP y su posterior aplicación en matrices de tipo ambiental, correspondientes a polvo de vías automovilísticas (carreteras).

Estas determinaciones representan un gran desafío, ya que las concentraciones de MsGP presentes, son particularmente bajas y las matrices son complejas debido a la posible presencia de interferentes, estas determinaciones han sido realizadas por medio de técnicas de alto costo, tanto en instrumental como en insumos. Entre ellas se destaca la espectrometría de masas con acoplamiento inductivo de plasma (EM-AIP) (Rauch S. y col., 2000, Jarvis K., y col., 2001, Yuvín Y., y col., 1996 y Barbante C., y col., 1999, Lustig. S., y col., 1997, Vanhaecke F., y col., 1999, Moser J., y col., 2001, y Jarvis I., y col., 1997), espectrometría de Laser-Inducido (ELI) (Lucena P., y col., 1999), activación neutrónica (Giaveri G., y col., 2001, Thomas U., y col., 2001, y Kong P., y col., 1996), etc. Resulta evidente que este tipo de matrices debieran ser analizadas por instrumental altamente sofisticado, mencionado anteriormente, pero la realidad es otra, no todos los laboratorios tienen acceso a ellos debido a su alto costo. A pesar de esto se mantiene aún la necesidad de obtener datos de calidad analítica en distintas áreas del quehacer humano, como por ejemplo: problemas en contaminación ambiental.

Para dar solución rápida y eficiente a estos problemas se han implementado técnicas que implican costos relativamente bajos, tanto en el instrumental como en los materiales y reactivos utilizados. Dichas técnicas están basadas en la formación de complejos entre ligandos altamente cromóforos y los respectivos analitos.

El proceso que conlleva el complejamiento de especies metálicas en solución (aceptores de carga π) y especies orgánicas con estructuras altamente conjugadas (dadores de carga π) corresponde a interacciones de transferencia de carga entre sus participantes, dicho proceso es afectado por la disponibilidad estérica y de carga de las nubes π del dador además de su estabilidad física y de su reactividad química principalmente (temperatura y tiempo de reacción). Para el aceptor, la dependencia será por la electronegatividad y por la disposición de orbitales vacíos (d) con simetría y energía necesaria para formar enlaces de coordinación con los orbitales llenos (π) del ligante (Andrews J., 1964). La transición que acompaña a la absorción de luz de una apropiada longitud de onda corresponde a la transferencia de un electrón del dador al aceptor, por lo que el correspondiente espectro, es considerado como característico, particularmente del complejo como un todo, es decir, un espectro de transferencia de carga, por lo que algunos autores se refieren a los productos de coordinación como complejos de transferencia de carga.

Los métodos espectrofotométricos clásicos basados en el equilibrio de complejación, presentan algunos inconvenientes tales como: bandas anchas donde el máximo de absorción se determina en forma aproximada y la resolución de dichos espectros es baja. Debido a que las bandas son anchas, cuando dos especies cromóforas están presentes a la vez es frecuente que estén solapadas, por lo que la determinación simultánea debe ser realizada por medio de un sistema de ecuaciones.

En cambio, en espectrofotometría derivada digital (Torral M. y col., 1993) todos estos inconvenientes pueden ser prácticamente eliminados gracias al proceso de derivación digital de los espectros clásicos.

En general las ventajas de la espectrofotometría derivada digital sobre la espectrofotometría molecular clásica son las siguientes:

- En el espectro clásico, si las bandas son anchas, el máximo se fija de manera aproximada, en cambio, con la primera derivada del espectro clásico se hace exactamente, ya que los máximos en el espectro clásico son puntos críticos en el derivado, dichos puntos se denominan “zero-crossing”, los cuales tienen utilidad analítica.
- En espectrofotometría derivada se obtiene la estructura fina de la especie en cuestión, mejorando así la resolución, siendo de gran importancia para fines de cuantificación, y para criterios de pureza e identificación.
- Es de gran ayuda en la determinación cuantitativa de compuestos cuyas bandas de absorción son muy estrechas y están solapadas con una banda ancha de un segundo componente.



Se encontró en este estudio que, a pesar de las bondades que posee la espectrofotometría derivada, se presentan casos en que los espectros de blancos y analitos están muy cercanos y las bandas son bastante grandes como para interferir y evitar que el proceso de derivación digital logre resolver de forma efectiva el espectro de la mezcla, como es el caso de los complejos de paladio y de rodio en fase líquida, analizados en este trabajo, en donde se puede observar una mala resolución de los espectros derivados, por lo que se hace necesario el empleo de otra modalidad de la espectroscopia de derivación digital, la técnica de Razón de Espectros Derivados (RED) (Salinas F., y col., 1990, 1994, Berzas J., y col., 1991, 1993) (Ver anexo 1). En esta, las curvas de calibración son obtenidas por el registro y almacenamiento de los espectros de las soluciones puras de cada analito a diferentes concentraciones y el espectro de una concentración pura del otro analito de concentración fija. Las amplitudes del primero se dividen en cada punto de longitud de onda, por las correspondientes amplitudes del segundo analito, llamado divisor.

Si la concentración de divisor aumenta o disminuye, los valores resultantes de la primera derivada crecen o disminuyen proporcionalmente, aunque los máximos o mínimos permanecen en la misma longitud de onda. En consecuencia la razón de las pendientes de dos curvas de calibración deben ser iguales al inverso de la razón de las concentraciones del divisor.

La exactitud y la precisión en la resolución espectrofotométrica de una mezcla binaria, dependen del espectro de ambos compuestos y del tratamiento de los datos. En general, si los espectros de los compuestos son muy distintos la resolución de la mezcla requiere solamente de un simple tratamiento matemático de los datos obtenidos a dos

longitudes de onda, pero si la mezcla tiene un alto grado de solapamiento, produce pobres resultados por lo que se necesitan de otros tratamientos matemáticos como la espectrofotometría derivada digital, permitiendo además, suavizar los espectros minimizando el ruido de fondo. En el método propuesto el solapamiento del espectro en cierta región es necesario, ya que en la división de un espectro por otro, el error aumenta cuando una de las absorbancias se aproxima a cero.

1.4. Azocompuestos como ligantes cromóforo

Muchos compuestos orgánicos utilizados como cromóforos, bajo condiciones apropiadas de reacción (temperatura, tiempo de reacción, acidez), pueden sufrir cambios en su estructura molecular, es decir, se modifica el grado de conjugación presente en dichos ligantes, teniendo como consecuencia cambios en su conducta espectral, debido esto, los ligantes utilizados en química analítica deben ser estables y de estructura molecular definida y de alto coeficiente de absorción molar.

Aunque muchos reactivos han sido utilizados como complejantes de paladio, para su determinación espectrofotométrica (García F., y col., 1979, 1981, 1982), tanto la selectividad como la sensibilidad en ninguno de los casos fue satisfactoria. En un esfuerzo por mejorar tanto la sensibilidad como la selectividad de esta determinación, se han introducido heterociclos azo-o-aminos, realizándose estudios con 4-(3',5'-dicloro-2'-pyridilazo)-1,3-diaminobenceno (Fumiaki K., y col., 1983) y con 3-(4',5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (Sánchez y col., 1988).

Investigaciones sobre el uso de o-tiazolilazodiaminas como reactivos analíticos describen procedimientos con selectividad y sensibilidad adecuadas para la

determinación de paladio con 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno (2,6-TADAT), se forma un complejo de color azul con paladio en medio fuertemente ácido (García F., y col., 1979), similares resultados se obtuvieron utilizando como complejantes de paladio a 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno (2,6-TADAB) (García F., y col., 1981) y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP) (García F., y col., 1982, y Toral M., y col., 2000). La formación de los complejos anteriores presenta cierta dependencia cinética, y de temperatura, por lo que un estudio de estabilidad de dichos complejos es necesario, para así asegurar su formación cuantitativa.

La conjugación sinérgica entre sensibilidad y selectividad es uno de los principales objetivos de la química analítica, razón por la cual el o los ligandos utilizados deben presentar una estructura con alta resonancia (conjugada) para poder coordinar metales de transición, en especial los pertenecientes al MsGP, un ejemplo claro de este tipo de estructuras, son los compuestos o-amino-heterociclos y o-tiazolilazos-diaminas, en forma particular el 2,6-TADAP.

Esta investigación está orientada al estudio de estabilidad de 2,6-TADAP y su producto de descomposición ácida, y su utilización en el desarrollo de métodos analíticos cuantitativos, ver Figura 3.

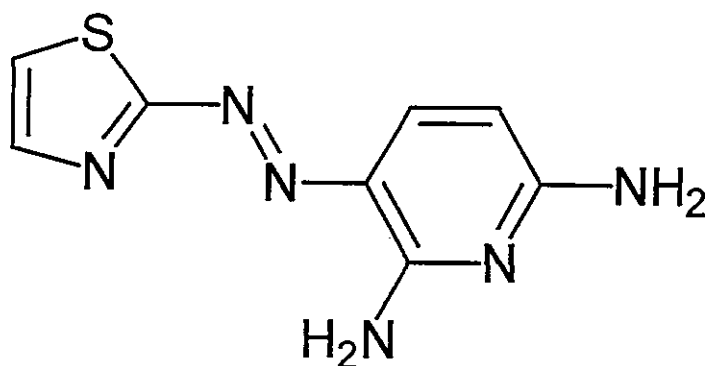


Figura 3: Estructura del ligante 2,6-TADAP

1.6. Postulados e hipótesis

La hipótesis de trabajo se basa en los siguientes postulados:

- Los compuestos orgánicos en condiciones definidas de temperatura, tiempo de reacción y acidez, pueden sufrir ciertos cambios a nivel de su estructura molecular, teniendo como consecuencia cambios en la conducta espectral en el UV-VIS, por lo que los compuestos orgánicos utilizados como ligantes para fines analíticos deben ser estables.
- Conforme la estabilidad y condiciones de transformación del ligante original a un compuesto más estable son determinadas, es posible modificar las estrategias iniciales para desarrollar métodos analíticos cuantitativos.
- La espectrofotometría de razón de espectros derivados constituye una técnica alternativa, cuando los espectros están muy solapados o las bandas de blanco de reactivos y complejos están cercanas.
- La preconcentración incrementa la sensibilidad y selectividad de los métodos analíticos.

Hipótesis

El estudio de diferentes variables en los sustratos propuestos, permite seleccionar las condiciones para obtener un ligante estructuralmente estable, que favorece el desarrollo de métodos precisos, sensibles y selectivos en fase líquida y/o sólida, evaluados por espectrofotometría de razón de espectros derivados, para determinar paladio, y rodio en matrices de polvo de vías automovilísticas (carreteras).

1.7. Objetivos general y específicos

El **Objetivo General** de este proyecto es estudiar la estabilidad y caracterización de 2,6-TADAP y su producto de descomposición con el objeto de utilizarlos como ligantes en el desarrollo de métodos analíticos cuantitativos para la determinación individual o simultánea de MsGP (rodio y paladio) por espectrofotometría de razón de espectros derivados. Además los métodos desarrollados serán aplicados en matrices de polvo de camino en Autopista El Sol y en muestras sintéticas de mezclas de MsGP.

La relevancia del aporte de esta investigación se localiza principalmente en establecer la estabilidad de 2,6-TADAP y su producto de descomposición así como su mecanismo de descomposición, con el fin de seleccionar las condiciones óptimas para el desarrollo de nuevas metodologías para la determinación de MsGP en forma simultánea. Sobre la base de lo expuesto anteriormente y acorde a la investigación bibliográfica, se establecieron los siguientes **Objetivos Específicos**:

1. Síntesis y caracterización química del ligante 2,6-TADAP.
2. Estudio de la estabilidad del 2,6-TADAP y sus cambios estructurales.
3. Caracterización química del producto y mecanismo de descomposición del 2,6-TADAP.
4. Estudio de la estabilidad y conducta espectral de los complejos formados entre paladio, platino y rodio, con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA.

5. Desarrollo de nuevos métodos analíticos cuantitativos, para la determinación individual o simultánea de pares de metales en estudio tales como paladio-rodio, rodio en presencia de platino, utilizando 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA como ligantes cromóforos.
6. Realización de la validación de los métodos desarrollados en el punto anterior en matrices sintéticas y/o certificadas.
7. Determinación de paladio y rodio en matriz de polvo de carretera, de la Autopista El Sol, por el método analítico cuantitativo desarrollado.

2.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos y materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

- Precursores de síntesis

2-Aminotiazol; Aldrich p.a.

Nitrito de sodio; Merck p.a.

2,6-Diaminopiridina ; Aldrich p.a.

- Acidos

Acido clorhídrico, 32%; Merck p.a.

Acido perclórico, 71%; Merck p.a.

- Solventes

Etanol; Merck p.a.

Agua desionizada (17,0 $\mu\Omega$).

- Sólidos

Hidróxido de sodio; Merck p.a.

Acetato de sodio; Merck p.a.

Cloruro de potasio; Merck p.a.

- Soluciones estándares

Paladio (ICP); 1g/L, Merck.

Rodio (ICP); 1g/L, Merck.

Platino (ICP); 1g/L, Merck..

- Soluciones

Hidróxido de sodio $1,0 \times 10^{-3}$ M, Merck p.a.

Acetato de sodio 5 M; Merck p.a.

Acido clorhídrico, 4 y 6 M; Merck p.a.

Cloruro de potasio, $1,0 \times 10^{-2}$ M; Merck p.a.

2,6-TADAP $5,0 \times 10^{-3}$ M (En ácido perclórico 1M)

2.2 Instrumentos y aparatos

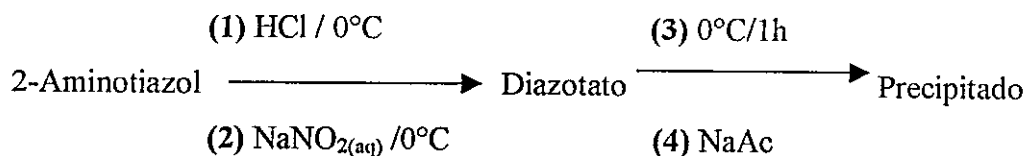
Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603, para realizar los estudios espectrofotométricos de los diferentes complejos y las determinaciones cualitativas y cuantitativas, los datos espectrales fueron procesados por un software Shimadzu versión 3.1, usando celdas de cuarzo con paso óptico de 10 mm y 1mm.

Se uso un baño ultrasónico Branson 2210, para la preparación de las soluciones de ligantes. Las digestiones de las muestras de polvo, se llevaron a cabo en un digestor VELP-2020. Para mantener la temperatura constante se utilizó un baño termostático Memmert. En la etapa de retención en fase sólida la agitación se realizó en placas agitadoras con y sin regulador de temperatura, Hanna y Sannis respectivamente.

2.3. Procedimientos experimentales

2.3.1. Síntesis de 2,6-TADAP

Esquema general del proceso de síntesis:



La síntesis consta de las siguientes etapas:

- (1) Etapa de disolución en medio de ácido HCl (6 M).
- (2) Etapa de diazotización
- (3) Etapa de formación del ligante
- (4) Etapa de adición de NaAc para elevar el pH hasta 5.

Obtención del producto final

2,6-TADAP: X= 2,6-diaminopiridina. El precipitado es lavado con NaOH ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) y disuelto en una mezcla EtOH/H₂O (30%), y recristalizado tres veces desde esta mezcla (García M., y col., 1982).

2.3.2. Estudio en fase líquida de los ligantes 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA y de la formación de los complejos con los MsGP

La Tabla 1 describe el procedimiento llevado a cabo en el estudio de la estabilidad de los complejos en fase líquida. A cada muestra fueron adicionados 685,0 μg de 2,6-TADAP y 15 μg de cada metal para la formación de complejos, (en el caso de los blancos no es necesario), finalmente aforadas a 25 mL con agua desionizada.

Tabla 1: Procedimiento para el estudio de estabilidad en fase líquida.

Tipo de Estudio	T° [°C]	V _{HClO₄} [mL]	t [min]
Efecto del t	90	6,0	10-80
Efecto de la T°	0-90	6,0 ^a , 7,5 ^b	30 ^c , 60 ^d
Efecto del V _{HClO₄}	90	3,0-9,0	30 ^c , 60 ^d

t: tiempo de reacción; a y c =ligante como blanco; b y d = complejos.

2.3.3. Procedimiento para el estudio en fase sólida del ligante 2,6-TADAP y de la formación de los complejos con los MsGP

El procedimiento se dividió en dos etapas, la primera correspondiente a la formación de los complejos y su retención en fase sólida en un solo paso y la otra correspondiente a la generación del sensor-resina y la formación y retención de los complejos en este tipo de fase sólida. La resina empleada fue DOWEX-50WX2-100, de intercambio catiónico resistente a medios fuertemente ácidos.

(i) Formación de los complejos en fase líquida y retención en resina en una etapa

La Tabla 2 describe el procedimiento llevado a cabo en el estudio de la estabilidad de los complejos en fase sólida con retención en resina. A cada muestra fueron adicionados 685,0 μg de 2,6-TADAP, 15 μg de cada metal, para la formación de complejos, (En el caso de los blancos no es necesario), 7,5 mL HClO_4 , 71% 12 M y temperatura de reacción 90°C.

Tabla 2: Procedimiento para el estudio de estabilidad en fase sólida.

Tipo de Estudio	m_R [mg]	V_D [mL]	t_A [min]
Efecto del t_A	250	250	10-50
Efecto de la m_R	100-250	250 ^a y 1000 ^b	15
Efecto del V_D	50	200-1000	15

m_R : masa de resina, V_D : volumen de dilución y t_A : tiempo de agitación; a y b = blanco y complejo, respectivamente

(ii) Formación del sensor-resina

La Tabla 3 describe el procedimiento, llevado a cabo en el estudio de la formación de sensor-resina. Las muestras fueron aforadas a 50 mL con agua desionizada y la masa de resina utilizada fue de 6,0 g.

Tabla 3: Procedimiento para el estudio de la formación del sensor-resina.

Tipo de Estudio	[2,6-TADAP] $\times 10^{-4}$ [M]	t_A [min]
Efecto del t_A	8,4	15-75
Efecto de la [2,6-TADAP]	2,1-8,4	50

t_A = tiempo de agitación; V_F = volumen final de dilución.

(iii) Formación de los complejos en sensor-resina

La Tabla 4 describe el procedimiento llevado a cabo, en el estudio de la estabilidad de los complejos en fase sólida con retención en sensor-resina. A cada muestra fueron adicionados 15 μg de cada metal, para la formación de complejos, (en el caso de los blancos no es necesario).

Tabla 4: Procedimiento para el estudio de la retención de los complejos sobre el sensor-resina.

Tipo de Estudio	m_S [mg]	V_F [mL]	t_A [min]
Efecto del t_A	50	250	10-60
Efecto de la m_S	50-250	250	15
Efecto del V_F	50	250-1000	15

t_A = tiempo de agitación; m_S = masa de sensor y V_F = volumen final de dilución.

2.3.4. Curvas de calibración en fase líquida

Bajo los valores óptimos de las diferentes variables establecidos para fines analíticos en fase líquida, se construyeron curvas de calibración para todos los complejos estudiados. Se midieron alícuotas de los diferentes metales disueltos, diluyéndolos en un volumen previamente determinado, de agua- HClO_4 para fase líquida. Se llevaron a cabo adiciones sucesivas de las diluciones de metales y los valores de absorción fueron graficados contra los de concentración de divisor. Se utilizó el método de los mínimos cuadrados para calcular la regresión lineal de las rectas obtenidas.

2.3.5. Digestión de las muestras de polvo de carreteras

Las muestras de polvo de carretera recolectadas durante la segunda semana de enero del 2001, con una aspiradora húmedo-seco, fueron tamizadas (0,8mm), pesadas y secadas a 105°C hasta peso constante. El proceso llevado a cabo para la digestión corresponde al reportado en literatura, para este tipo de muestras (Hoppstock K. y Alt F. 2000) y es descrito en el diagrama de flujo siguiente.

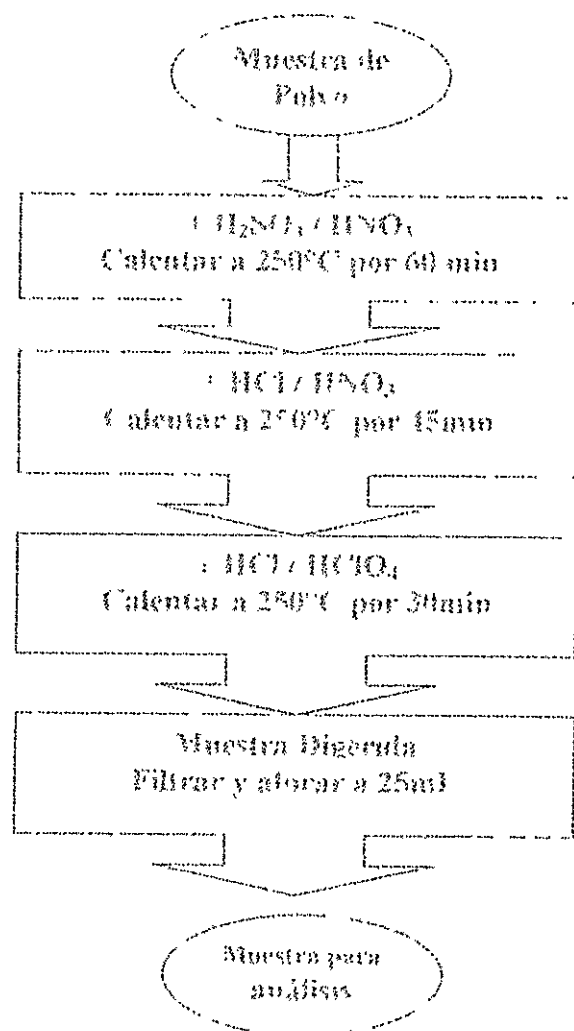


Diagrama 1: Diagrama de flujo con la presentación del proceso de digestión de las muestras.

2.4. Método para el análisis espectral

Para el estudio en fase líquida, se prepararon las muestras como se especifica en el punto 2.3.2., luego se realizó el barrido espectral en un rango entre 800 a 190 nm, después de ser obtenidos los espectros clásicos, son divididos punto a punto por las respectivas curvas de calibración preparadas en el punto 2.3.4., posteriormente son derivadas utilizando los parámetros espectrales seleccionados en el punto 3.7.2.. Para el estudio en fase sólida las muestras fueron preparadas según lo establecido en los puntos 3.11. y luego se realizó el barrido espectral en un rango entre 800 a 190 nm, obteniéndose los espectros clásicos de los complejos en fase sólida.

2.5. Método para la validación y la aplicación

En ambos casos fueron utilizadas las proporciones que resultaron con mayor porcentaje de recuperación para cada uno de los metales, la preparación de las muestras se llevó a cabo según lo establecido en el punto 2.3.2., luego se realizó el barrido espectral en un rango entre 800 a 190 nm, después de ser obtenidos los espectros clásicos, son divididos punto a punto por las respectivas curvas de calibración preparadas en el punto 2.3.4., posteriormente son derivadas utilizando los parámetros espectrales seleccionados en el punto 3.7.2..

3. Resultados y discusión

En el desarrollo de métodos analíticos cuantitativos en fase líquida para la determinación de los MsGP, en primer lugar se realizó la síntesis del ligante 2,6-TADAP, posteriormente fue caracterizado químicamente y luego se procedió con el estudio de estabilidad y sus consecuencias en el comportamiento espectral del ligante.

3.1. Mecanismo de formación del ligante 2,6-TADAP

El mecanismo descrito en la Figura 4, corresponde al proceso de síntesis de 2,6-TADAP, a partir de sus respectivos sintones, dicho proceso corresponde a la generación de un catión diazonico, con lo que posteriormente se produce la diazotación del anillo piridínico.

En la primera etapa el 2-aminotazol es diazotado en medio de HCl (6 M) con NaNO_2 . Para posteriormente adicionar 2,6-diaminopiridina en HCl (6M), ocurriendo una sustitución electrofílica en el anillo piridínico completando la síntesis de 2,6-TADAP. El proceso de síntesis en su totalidad es realizado en un baño de hielo (1-3°C). (Pine S. y col., 1984 ,y Butler R., 1975).

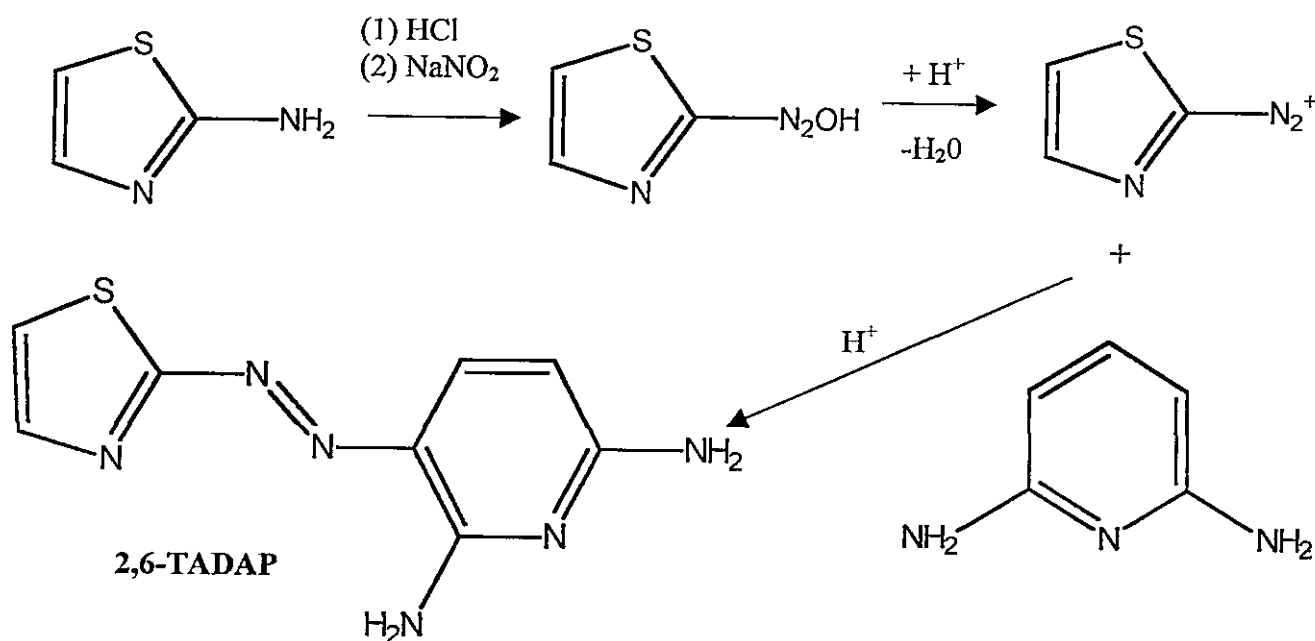


Figura 4: Mecanismo de síntesis de 2,6-TADAP

3.2. Caracterización química del ligante 2,6-TADAP

La caracterización química de este ligante fue realizada a través de análisis por RMNH, IRFT, análisis elemental y medición del punto de fusión. Los resultados presentados en las Tablas 5-8 muestran, que la caracterización del ligante 2,6-TADAP, por medio de RMNH mostró valores en desplazamiento químico concordantes con los reportados por García F., y col.,1982. Además los resultados de los espectros IRFT para dicho compuesto, presentan señales de grupos funcionales característicos a los reportados por García F., y col.,1982. Los porcentajes obtenidos del análisis elemental efectuado y la medición de punto de fusión, para el compuesto sintetizado también tuvieron concordancia con los resultados reportados por García F., y col.,1982. En resumen, los resultados permiten establecer que el compuesto sintetizado, es 2,6-TADAP.

Tabla 5: Resultados de RMNH^I, para 2,6-TADAP.

N° de H	δ [ppm] [#]	J[Hz] [#]	δ [ppm]	J[Hz]
H ₅	6.20	9,0	6,13	8,8
H ₄	7,42	5,0	7,41	5,0
H ₄	7,63	9,0	7,60	8,9
H ₅	7,78	5,0	7,78	5,0

García M., y col., 1982

Tabla 6: Resultados de IRTF, para 2,6-TADAP.

Grupo	ν [cm ⁻¹] [#]	ν [cm ⁻¹]
-NH-(s)	3450 w, 3350 w, 3240 w	3433,7w, 3329w, 3220w
-NH ₂ (aromático)	1630 s	1633,6s
-N-N-	1450 m	1453,8m
N(aromático)	1300 s	1293,2s
-CN- (aromático)	1330 s	1333,2

García M., y col., 1982

Tabla 7: Resultados del análisis elemental, para 2,6-TADAP.

Elemento	Análisis Porcentual Teórico	Análisis Porcentual Reportado [#]	Análisis Porcentual Experimental
H	3,64	3,71	3,52
C	43,64	42,29	39,59
N	38,18	37,35	33,14
S	14,54	15,26	13,36

García M., y col., 1982

Tabla 8: Resultados de la determinación del punto de fusión, para 2,6-TADAP.

Reportado	Experimental
208-209 °C [#]	209-213°C

García M., y col., 1982

3.3. Estudios preliminares de la conducta espectral del ligante 2,6-TADAP y de los complejos que forma con los MsGP en fase líquida

Estudios preliminares de la conducta del equilibrio de complejación entre los MsGP y 2,6-TADAP, mostraron falta de repetibilidad y dependencia de la temperatura y del tiempo de reacción, lo cual estaría indicando fuertes efectos cinéticos, o bien modificaciones en la estructura molecular del ligante. A continuación, se analizan los resultados obtenidos de los estudios preliminares del efecto de la concentración del ligante, la temperatura y del tiempo de reacción.

3.3.1. Efecto de la concentración de 2,6-TADAP sobre la formación de los complejos con los MsGP.

Se estudió la conducta espectral del ligante en un rango de concentración de $7,5 \times 10^{-5}$ y $2,3 \times 10^{-4}$ M, debido a que dicho ligante es fuertemente coloreado, el tiempo de reacción empleado fue de 30 min. Como se aprecia en la Figura 5 el espectro presenta dos bandas a 265 y 500 nm, ambas se incrementan con la concentración, pero su forma es independiente de ésta.

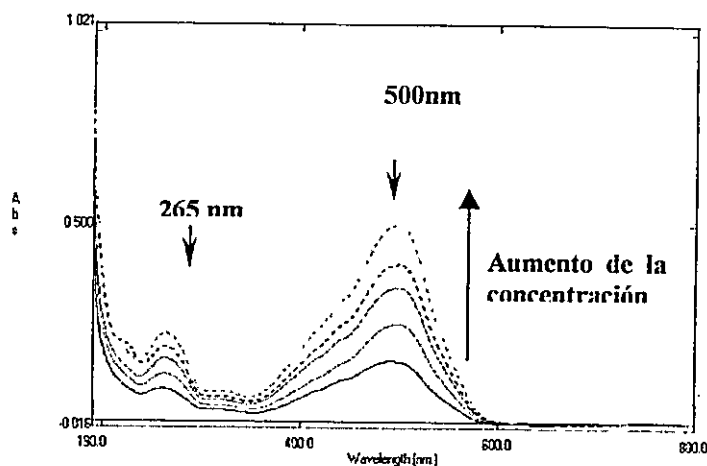


Figura 5: Efecto de la concentración de 2,6-TADAP, sobre su señal espectral medidos contra aire.

3.3.2. Efecto del tiempo de reacción sobre la formación del complejo y en la señal espectral del ligante.

El estudio del efecto del tiempo sobre la señal del ligante y de los complejos respectivos en solución, se realizó a una concentración de ligante $1,25 \times 10^{-5}$ M y de platino, paladio y rodio de $3,1 \times 10^{-6}$ M, $5,6 \times 10^{-6}$ M y $5,8 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. Los valores de tiempo de reacción utilizados fueron 20, 30 y 60 min, la temperatura se mantuvo constante en 25°C (García M., y col., 1982).

En la Figura 6 (a) y (b), se aprecia que el tiempo de reacción afecta la señal atribuida al complejo Pt(IV)-2,6-TADAP. Sin embargo este efecto no sugiere una tendencia clara.

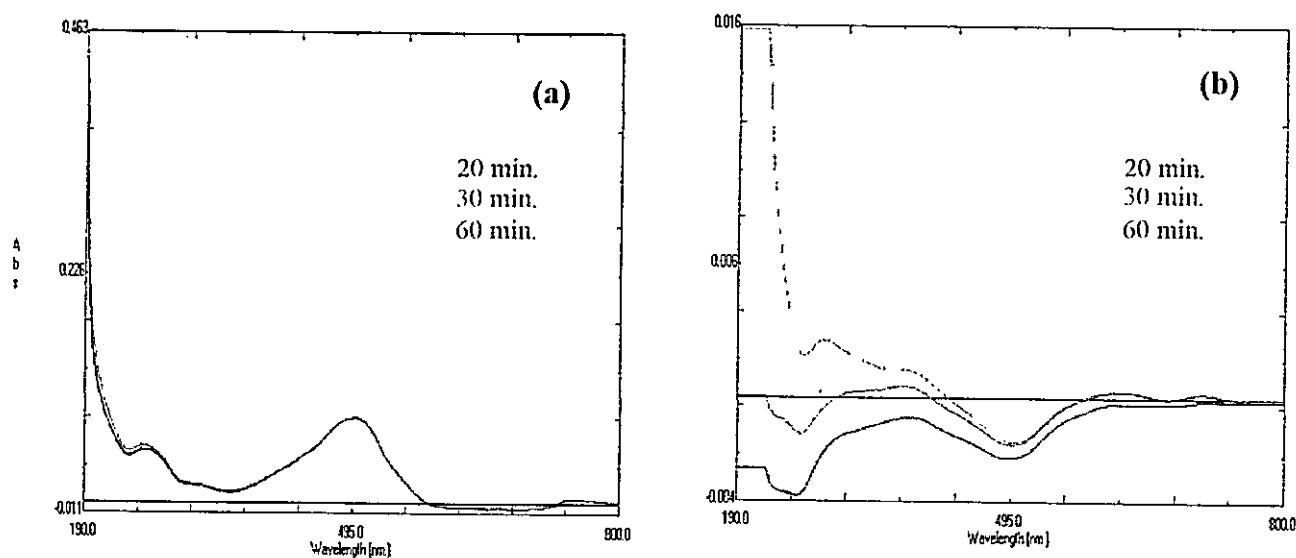


Figura 6: (a) Efecto del tiempo de reacción sobre la señal del ligante 2,6-TADAP.
(b) Efecto del tiempo de reacción sobre el complejo platino (IV)-2,6-TADAP.

3.3.3. Efecto de la temperatura sobre la formación del complejo y en la señal espectral del ligante

En el estudio del efecto de la temperatura sobre la señal del ligante y de los complejos respectivos, el rango de temperatura utilizado fue entre 10°C y 60°C, el tiempo de reacción de 25 min (García M., y col., 1982), la concentración de ligante de $1,25 \times 10^{-5}$ M y las concentraciones de platino, paladio y rodio fueron de $3,1 \times 10^{-6}$ M, $5,6 \times 10^{-6}$ M y $5,8 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. En la Figura 7 (a) y (b), se aprecia el efecto de la temperatura sobre las señales espectrales del ligante y del complejo, pero no tiene una tendencia clara. Todos los complejos presentan la misma dependencia con respecto de la temperatura de reacción.

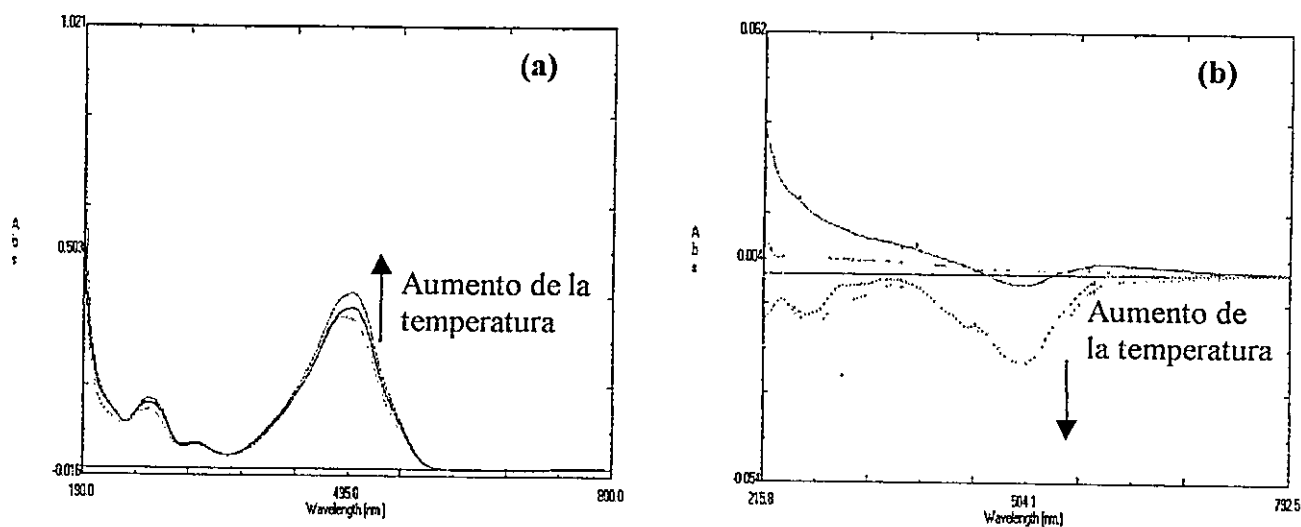


Figura 7: (a) Efecto de la temperatura de reacción sobre la señal de 2,6-TADAP. (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la señal del complejo platino (IV)-2,6-TADAP

3.3.4. Efecto de la concentración de 2,6-TADAP sobre la formación de los complejos con MsGP.

El estudio del efecto de la concentración de ligante sobre su propia señal y la de los complejos respectivos, se realizó bajo las siguientes condiciones: rango de concentración de 2,6-TADAP empleado fue entre $3,8 \times 10^{-6}$ M y $2,3 \times 10^{-5}$ M, tiempo de reacción de 30min, la temperatura 25°C , (García M., y col., 1982), y las concentraciones de platino, paladio y rodio fueron de $3,1 \times 10^{-6}$ M, $5,6 \times 10^{-6}$ M y $5,8 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. En la Figura 8 (a) y (b), se aprecia la influencia de la concentración de ligante sobre su señal espectral y la del complejo, este tiene baja sensibilidad, se podría esperar una mínima formación de complejo de 2,6-TADAP con los MsGP. Todos los complejos presentan la misma dependencia con respecto a la concentración de ligante.

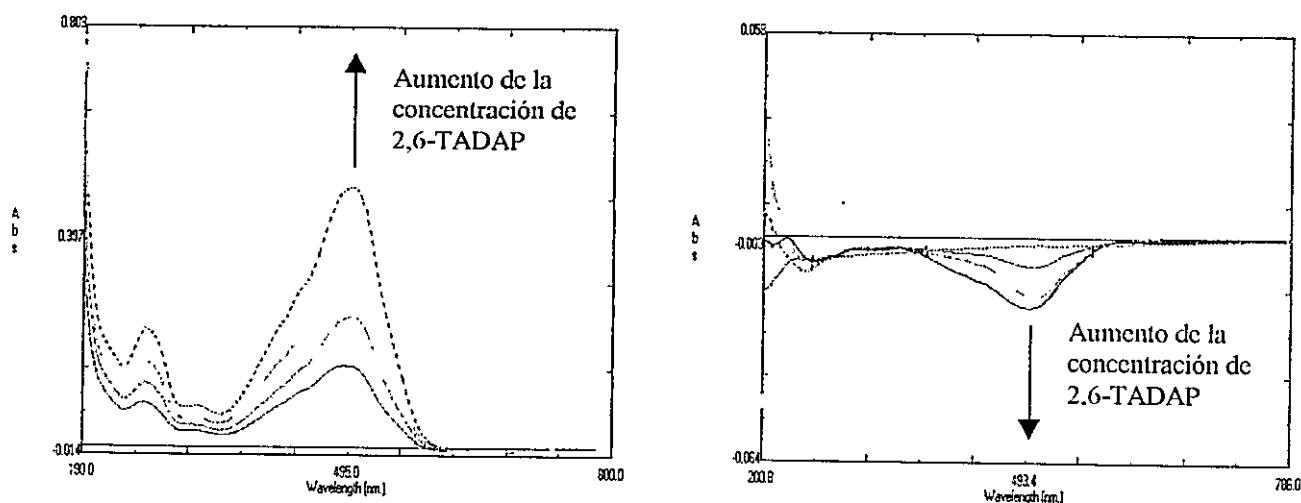


Figura 8: (a) Efecto de la concentración de ligante sobre su banda espectral. (b) Efecto de la concentración de ligante sobre la señal del complejo platino(IV)-2,6-TADAP.

Con los resultados anteriores se demostró la complejidad de los equilibrios de formación de los complejos y de la variabilidad del ligante en diferentes valores de temperatura, tiempo de reacción y concentración de 2,6-TADAP, (Figura 5-8), por esto fue necesario realizar un estudio más acucioso del efecto de tales variables sobre el ligante y en los equilibrios de formación de los complejos.

3.4. Estudio de estabilidad de 2,6-TADAP y su transformación molecular

Los estudios preliminares de estabilidad de los complejos formados por los MsGP y 2,6-TADAP, mostraron falta de repetibilidad, dependencia de la temperatura y del tiempo de reacción, lo cual estaría indicando fuertes efectos cinéticos, teniendo como consecuencia probables modificaciones en la estructura molecular del ligante. Sobre la base de estos resultados se postuló que el ligante podía ser alterado por las diferentes variables. Cabe señalar que en la literatura no se reportan modificaciones de este tipo en el ligante, por lo que se realizó un estudio de estabilidad, como única forma de desarrollar un método analítico confiable, que genere resultados exactos. En dicho estudio se utilizó una cantidad constante del ligante 2,6-TADAP y las variables fueron, temperatura, tiempo de reacción y concentración de ácido perclórico. En todos estos estudios se utilizó el método univariable, en el cual una de las variables varía, manteniendo constantes las otras. La temperatura fue variada entre 0° y 90°, el tiempo de reacción entre 10 min y 80 min y la concentración de ácido perclórico entre 0,624 y 4,52 M ($H_0 \times 10^{-2} = 2,05$ a $-6,4$).

3.4.1. Efecto de la temperatura sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP

El estudio del efecto de la temperatura se realizó a, 30 min como tiempo de reacción, 6 mL de HClO₄ 70%, 2,6-TADAP 12,5 x10⁻⁵ M y rango de temperatura de reacción entre 15°C y 90°C. Los resultados se muestran en la Figura 9 (a) y (b), conforme aumenta la temperatura de reacción la banda espectral de 2,6-TADAP cambia, produciéndose un desplazamiento del λ_{\max} en casi 100 nm pasando por un punto isobestico. El desplazamiento del λ_{\max} hacia el azul (UV) indica que la resonancia inicial disminuye, lo que se traduce en un cambio estructural, tanto a nivel del esqueleto σ como del π de la molécula de ligante, por lo que se observa que el ligante cambia de color (púrpura a amarillo), después de ser sometido a 90°C por 30 min.

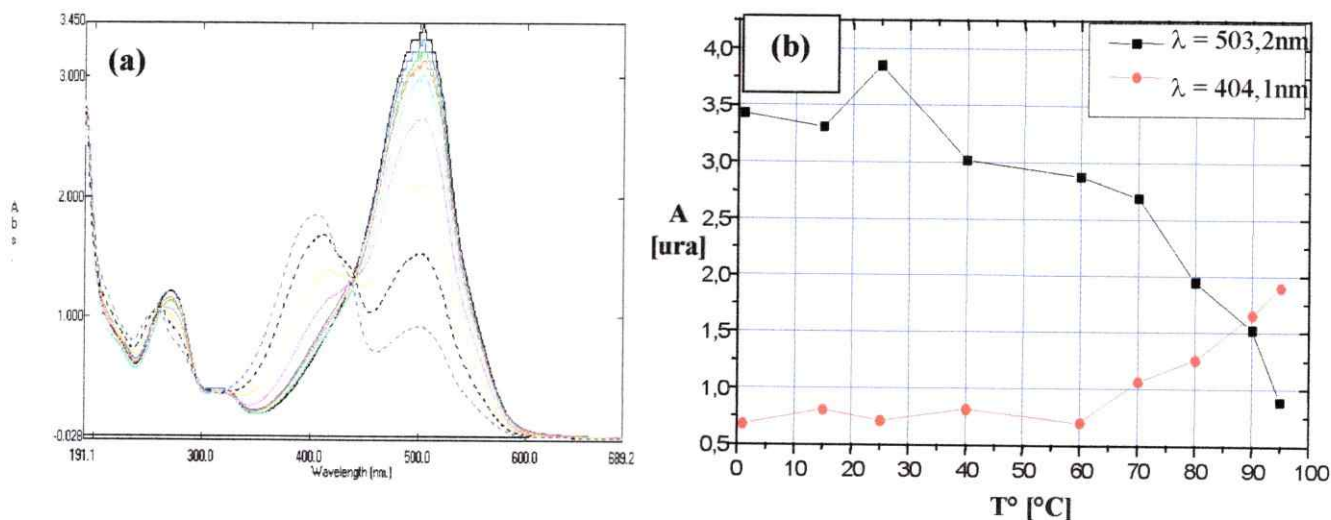


Figura 9: (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes T° leídas contra aire: (negro) 0°C, (azul) 15°C, (verde) 20°C, (rojo) 25°C, (celeste) 40°C, (fucsia) 60°C, (amarillo) 70°C, (negro seg.) 80°C, (azul seg.) 90°C. (b) Efecto de la T° sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a: λ_{\max} 503,2 y 404,1 nm.

3.4.2. Efecto del tiempo de reacción sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP

El estudio del tiempo de reacción se realizó a 90°C, con 6 mL de HClO₄ 70%, 2,6-TADAP 12,5 x10⁻⁵ M y como rango de tiempo utilizado entre 10 a 80 min. Se observa en la Figura 10 (a) y (b) el efecto del tiempo de reacción sobre la forma de la banda espectral, teniendo similitud con el efecto de la temperatura, entonces se deducen ciertos cambios estructurales, y el o los productos observados en ambos estudios por separado son los mismos.

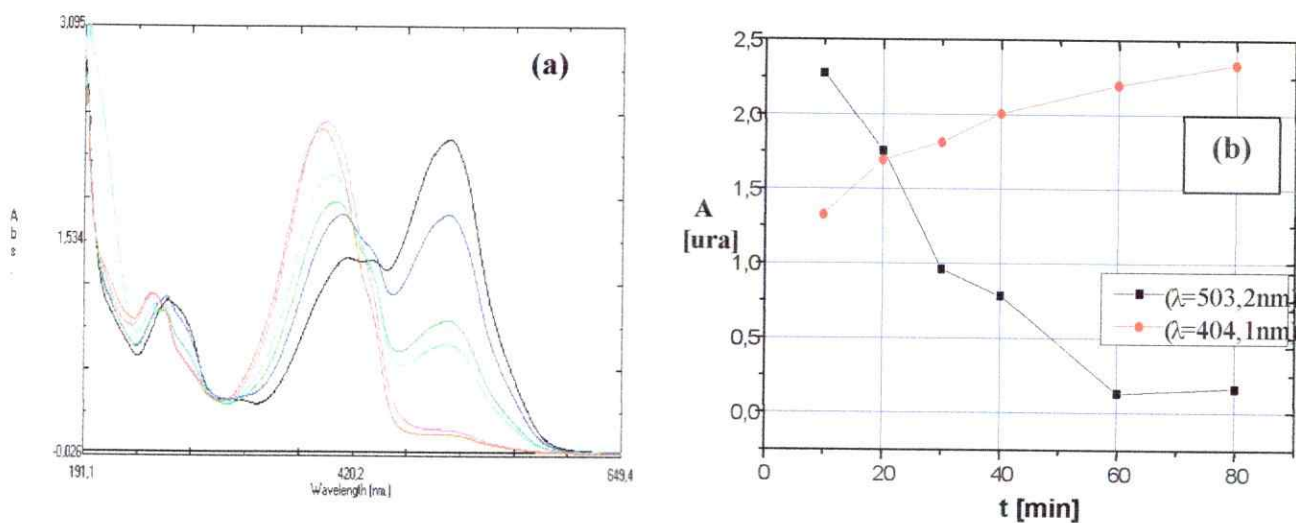


Figura 10: (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes tiempos (min): (negro) 10, (azul) 20, (verde) 30, (celeste) 40, (rojo) 60, (fucsia) 80. (b) Efecto del tiempo sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a $\lambda_{\text{max}}=503,2$ y 404,1 nm.

3.4.3. Efecto de la acidez (H_0) sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP

El estudio del efecto de la acidez se realizó a 90°C , 30 min de tiempo de reacción, 2,6-TADAP $12,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, el rango de acidez fluctuó entre 2,05 y - 6,4 ($H_0 \times 10^{-2}$)

Como se observa en las Figuras 11 (a) y (b), la banda cercana a 500 nm comienza a desaparecer conforme aumenta la acidez, ocurriendo lo contrario con la banda que bordea los 400 nm, demostrando la dependencia de esta reacción con respecto al grado de acidez del medio y concordando con los resultados obtenidos en los puntos anteriores.

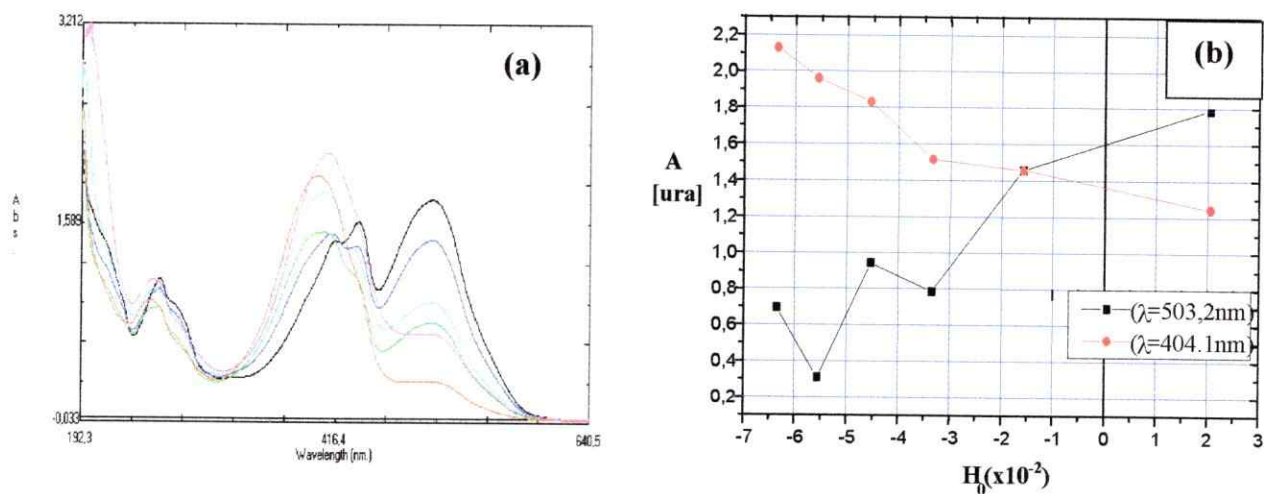


Figura 11: (a) Bandas espectrales de 2,6-TADAP a diferentes valores de $H_0 \times 10^{-2}$: (negro) 2,05, (azul) -1,6, (verde) -3,3, (celeste) -4,5, (rojo) -5,6 y (fucsia) -6,4. (b) Efecto de la acidez (H_0) sobre las bandas espectrales de 2,6-TADAP, a λ_{max} 503,2 y 404,1 nm.

El efecto de las variables anteriormente estudiadas, temperatura, tiempo de reacción y acidez H_0 (concentración de ácido perclórico) (Figuras 9-11), afectan de forma similar al ligante 2,6-TADAP, por lo que es de esperar que su acción sinérgica sobre este ligante actuará más efectivamente en el cambio de su estructura molecular. Para evaluar si este cambio es producido por una reacción química la solución fue enfriada, al finalizar la reacción, ya que el color inicial no fue recuperado (color antes de comenzar el experimento, variación de púrpura a amarillo), evidencio que el cambio es de tipo químico.

Con el fin de establecer si el anión perclorato actúa como oxidante sobre el ligante, el ácido perclórico fue reemplazado por igual cantidad de ácido clorhídrico al 32% siguiendo el mismo tratamiento se obtuvieron resultados similares a los encontrados en medio de ácido perclórico (Figura 12). Además fueron realizadas las titulaciones de soluciones de cada uno de los ligantes, es decir, 2,6-TADAP y los posibles productos de su descomposición (L_1 ó L_2), los espectros respectivos se observan en las Figuras 13 y 14, las cuales muestran la diferencia en los equilibrio ácido-base de los ligantes en estudio (2,6-TADAP, L_1 y L_2). Las deprotonaciones, en ambos ocurren a valores de pH diferentes al igual que la forma de los respectivos espectros, lo que evidencia un cambio estructural, causado por la acción conjunta de la temperatura (90°C), tiempo de reacción (60min) y el medio fuertemente ácido. En base a esto y a las demás propiedades antes mencionadas, se puede inferir que la molécula de ligante sufre una reacción química.

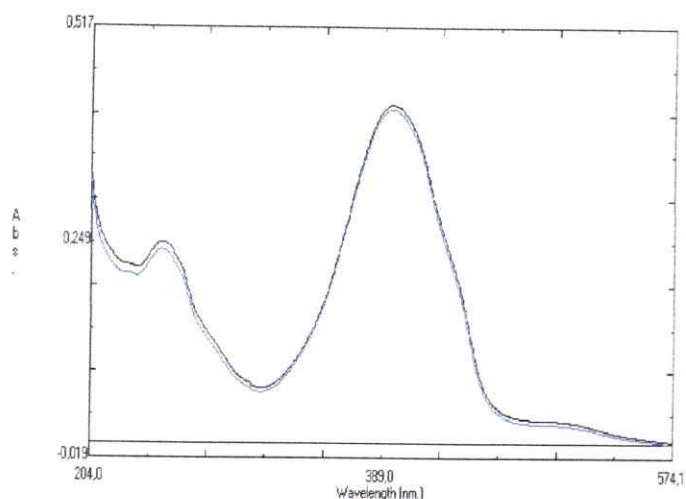


Figura 12: Espectros para 2,6-TADAP luego de reaccionar separadamente en medio de HCl (Azul) y en HClO₄ (Negro) durante una hora a 90°C de temperatura de reacción

Figura 13: Espectros de L₁ 4,2x10⁻⁶ M, en el recuadro acercamiento del final del espectro, temperatura 90°C, tiempo de reacción 60 min, concentración de HClO₄ 0,72 M:

Rojo: pH = 0,08 y λ_{MAX}= 500 nm. Negro: pH=10 y λ_{MAX}= 404 nm.

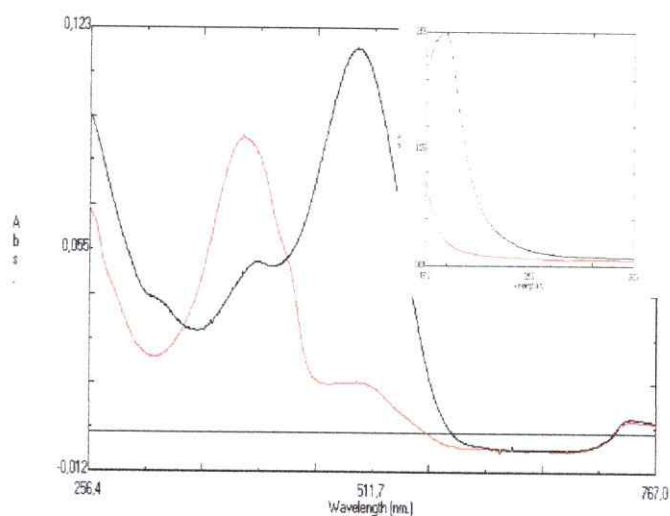
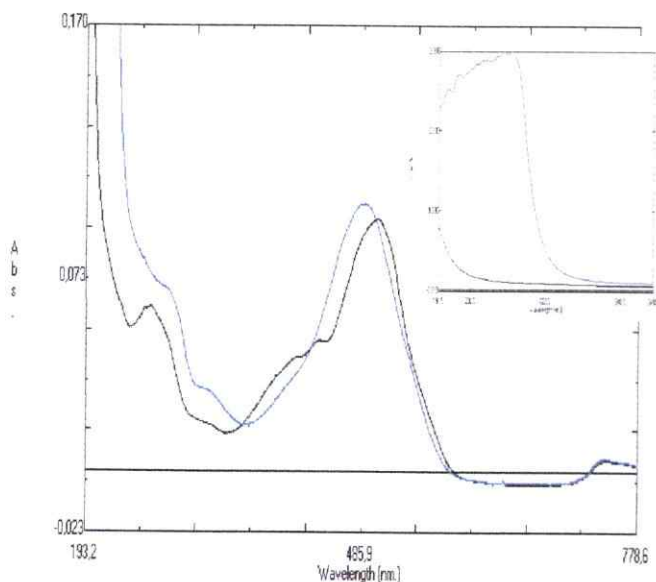


Figura 14: Espectros de 2,6-TADAP 4,2x10⁻⁶ M, en el recuadro acercamiento del final del espectro, temperatura 90°C, tiempo de reacción 60 min, concentración de HClO₄ 0,72 M: Negro: pH=0,14 y λ_{MAX}=500 nm. Azul: pH=12 y λ_{MAX}= 488 nm.

Debido a la naturaleza del medio de reacción y de los centros vulnerables a reaccionar, como el nitrógeno del anillo tiazolico, el cual puede acomodar una gran cantidad de densidad electrónica (carga negativa), acorde con los estudios de protonación en este átomo, en cambio en el azufre ocurre lo opuesto, debido a su disposición orbital puede, acomodar carga positiva, (Wetzger J., 1978 y Price C., y col., 1962) y basándose en la evidencia espectral encontrada (Figuras 12-14) (corrimiento hacia el UV, en 100 nm indicativo de una disminución en la resonancia de la molécula), es posible postular dos mecanismos (Figura 15), ambos catalizados por temperatura (90°C) y por medios fuertemente ácidos, donde la molécula de ligante sufre la protonación inicial de todos los centros básicos correspondientes a los nitrógenos tiazolico y amínicos ($pK_{a1}=-3,73$; $pK_{a2}=1,16$ y $pK_{a3}=4,19$) (García F., y col.,1983), resultando como productos del mecanismo M_1 , $H_2S_{(g)}$ y L_1 , en tanto para el M_2 se obtiene L_2 . En ambos casos los productos presentan una disminución de resonancia, verificándose en los espectros por un corrimiento hacia el UV en 100 nm, correspondiente a la pérdida de ciertos centros cromóforos de la estructura molecular de ligante original.

Durante el transcurso del experimento se percibe el desprendimiento de $H_2S_{(g)}$, probablemente debido a la eliminación de este como gas (Figura 15: mecanismo 1 "M₁") o de algún tipo de tiol (Esquema 1: mecanismo 2 "M₂") el cual requiere de presión de vapor adecuada para gasificar.

De los dos mecanismos propuestos (Figura 15), es posible postular que bajo las condiciones de extrema acidez y temperatura, bajo las cuales el ligante esta reaccionando (alta labilidad del enlace S-C, carácter de buen grupo saliente bajo estas condiciones de H₂S), es probable que L₂ no se forme o si sucede, se descomponga a L₁.

El producto de esta reacción fue analizado por RMNH e IRFT, para la primera técnica se encontró además de las señales características de los protones piridínicos, informados anteriormente en la Tabla 5, tres señales adicionales correspondientes a, un grupo metílico (0,97 ppm), uno etílico (3,45 ppm) y a un CH (2,5 ppm), estos dos últimos presentan cierto desplazamientos (campos bajos) de su valores normales, indicativo de que su entorno químico fue alterado. Los resultados de IRFT presentan señales características, correspondientes a: aminas alifáticas (3449,5 cm⁻¹), aminas aromáticas (1637,3 cm⁻¹), grupo diazonio (1500 cm⁻¹), nitrógeno aromático (1384.2 cm⁻¹) y grupos etílicos (2800 cm⁻¹), lo que sustentaría el mecanismo I(M₁) propuesto, es decir la generación de otra molécula a partir de la reacción de 2,6-TADAP en medio fuertemente ácido y con aplicación de temperatura, la cual se designará como L₁. Entonces es imperativo mantener fijós los valores de temperatura, tiempo de reacción y acidez, para favorecer la formación de L₁, ya que, esta especie es importante para fines analíticos, debido a que bajo estas condiciones no presenta más cambios estructurales.

Mecanismos de Reacción M_1 y M_2 , para la Obtención de L_1 y L_2 , respectivamente

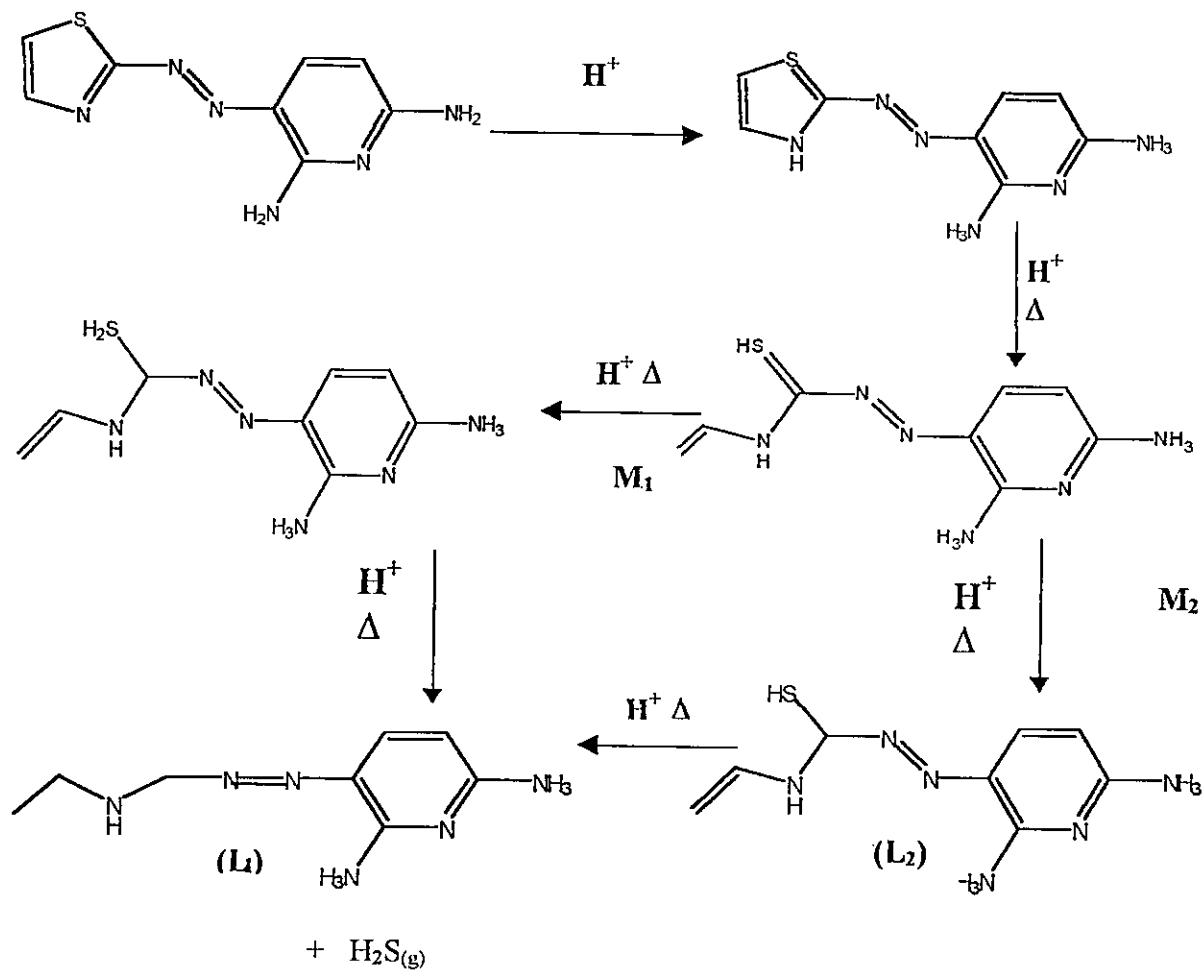


Figura 15

3.5. Efecto de la estabilidad de los complejos en fase líquida formados por 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA con los MsGP

Debido a que la conducta espectral del ligante 2,6-TADAP es fuertemente afectada por las condiciones experimentales a las que es sometido, es posible postular una transformación estructural de 2,6-TADAP.

En este contexto, se estudiara el equilibrio de la reacción de formación de los distintos complejos, bajo las mismas condiciones en que se realizó el estudio del ligante.

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron versus aire para el caso del ligante y para los complejos se realizó contra un blanco de reactivos (compuesto con todos los reactivos exceptuando metal), el cual estaba conformado con una cantidad constante de 2,6-TADAP y ácido perclórico.

3.5.1. Complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA

(i) Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura se realizó a: 60 min de tiempo de reacción, 7,5 mL de HClO₄ al 70%, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M y concentración de platino $3,1 \times 10^{-6}$ M. En la Figura 16 (a) y (b) se puede apreciar la dependencia de la forma de la señal espectral con respecto a la temperatura. A temperaturas inferiores a 40°C (15°C y 25°C) las señales presentes pueden ser atribuidas a 2,6-TADAP libre. Desde 60°C comienza la señal espectral a evidenciar presencia de 2,6-DAPEMA y la formación del complejo con platino, esto aumenta conforme la temperatura lo hace.

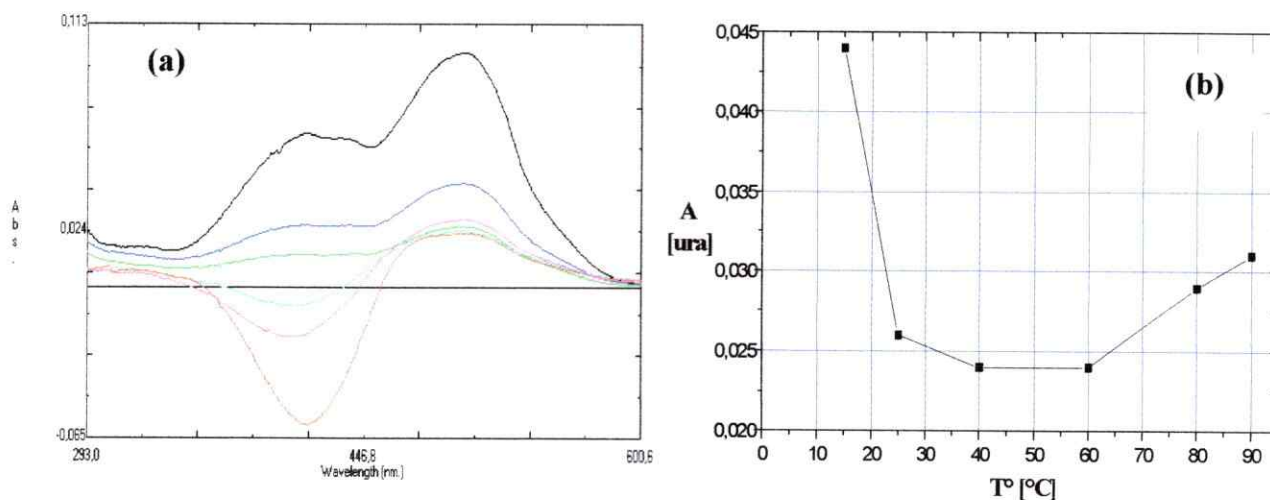


Figura 16: (a) Bandas espectrales del complejo con platino (IV), a diferentes temperatura: (negro) 15°C, (azul) 25°C, (verde) 40°C, (celeste) 60°C, (rojo) 80°C y (fucsia) 90°C. (b) Efecto de la temperatura sobre la absorbancia del complejo con platino (IV), a λ_{max} 502,3 nm.

(ii) Efecto del tiempo de reacción

El estudio del efecto del tiempo de reacción se realizó a: 90°C de temperatura de reacción, 7,5 mL de ácido perclórico 70 % y 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, concentración de platino $3,1 \times 10^{-6}$ M. Como se aprecia en la Figura 17 (a) y (b), se verifica la dependencia de la reacción con respecto al tiempo.

A tiempos menores de 40 min no se ha formado todo el 2,6-DAPEMA para formar el complejo con platino (IV), y entre 40 - 60 min la forma del espectro indica la formación de este complejo.

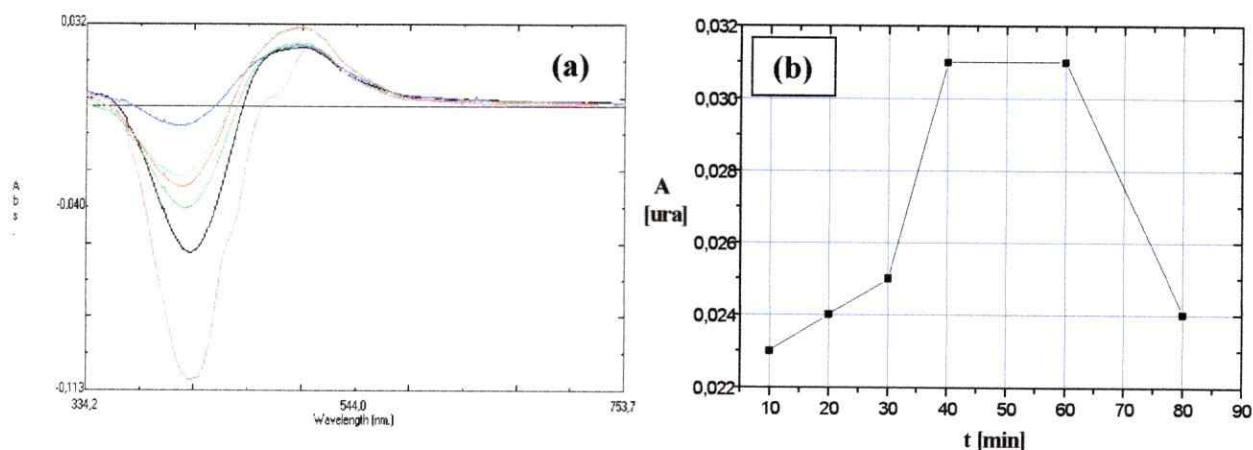


Figura 17: (a) Bandas espectrales del complejo con platino (IV) a diferentes valores de tiempo de reacción: (negro) 10 min., (azul) 20min, (verde) 30min, (celeste) 40min, (rojo) 60min y (fucsia) 80min. (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la banda espectral del complejo con platino (IV), a λ_{\max} 502,4 nm.

Como se aprecia en la Figura 16 (a) y (b), el complejo formado con 2,6-DAPEMA, es el que presenta mayor definición espectral y notoriedad debido a su absorbancia. A temperaturas de reacción inferiores a 40°C la formación de uno de los precursores del complejo, 2,6-DAPEMA, no ha sido completada, esto se observa en las señales a 15 y 25°C, correspondientes solamente al ligante, 2,6-TADAP libre, es decir se demuestra que no hubo formación del complejo de platino con este ligante.

Conforme la temperatura aumenta, la señal del complejo de platino (IV)-2,6-DAPEMA, se hace más evidente, pero luego de transcurrir 60 min de tiempo de reacción, con temperaturas superiores a 60°C la formación de este complejo es favorecida, además posee utilidad analítica, razón por la que estas condiciones de temperatura son seleccionadas

En la Figura 17 (a) y (b), se verifica la dependencia del equilibrio de complejación, con respecto al tiempo de reacción, por lo que a tiempos menores de 40 min, se observan señales que manifiestan que, no hubo formación del complejo con 2,6-DAPEMA debido a su baja concentración, desde 60 min la forma del espectro varía indicando que el ligante ha sufrido algún tipo de cambio estructural, es decir, la concentración del 2,6-DAPEMA ha ido aumentando, esta especie presenta una absorbancia menor que la producida a 60 min, y debido a que 80 min es un tiempo excesivo para realizar un análisis, se selecciona 60 min.

El efecto conjunto de todas las variables de reacción en sus valores óptimos, pone en evidencia que solo un ligante esta presente mayoritariamente, por lo que la formación del complejo platino (IV) -2,6-DAPEMA, es llevada a cabo.

3.5.2. Complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA

(i) Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura se realizó a: 60 min de tiempo de reacción, 7,5 mL de ácido perclórico 70%, 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, concentración de paladio $5,6 \times 10^{-6}$ M y un rango entre 15°C y 90°C . Como se aprecia en la Figura 18 (a) y (b) se aprecia la presencia de dos complejos de paladio, esto depende de las condiciones de temperatura, ambos presentan altos valores de absorbancia a 15°C y 90°C , respectivamente.

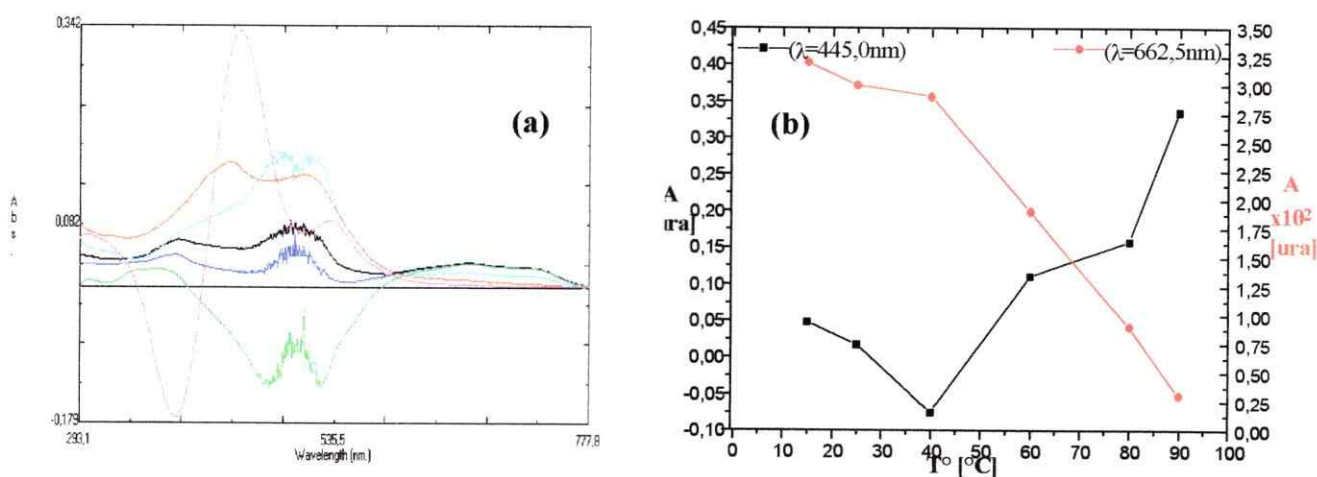


Figura 18: (a) Bandas espectrales de los complejos de paladio (II). Valores de temperatura: (negro) 15°C , (azul) 25°C , (verde) 40°C , (celeste) 60°C , (rojo) 80°C , y (fucsia) 90°C . (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de los complejos de paladio (II) en $\lambda_{\text{max}} = 445,0\text{ nm}$ y $662,5\text{ nm}$.

(ii) Efecto del tiempo de reacción:

El estudio del efecto de la temperatura se realizó a: 90°C como temperatura de reacción, 7,5 mL de ácido perclórico 70%, 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, rango de tiempo empleado entre 10 y 80 min, y concentración de paladio $5,6 \times 10^{-6}$ M.

Como se aprecia en la Figura 19 (a) y (b), los complejos de paladio presentan dos bandas características, cuyas formaciones están en función del tiempo, lo que describe una reacción química, es decir los equilibrios de complejación y su naturaleza dependen del tiempo de reacción.

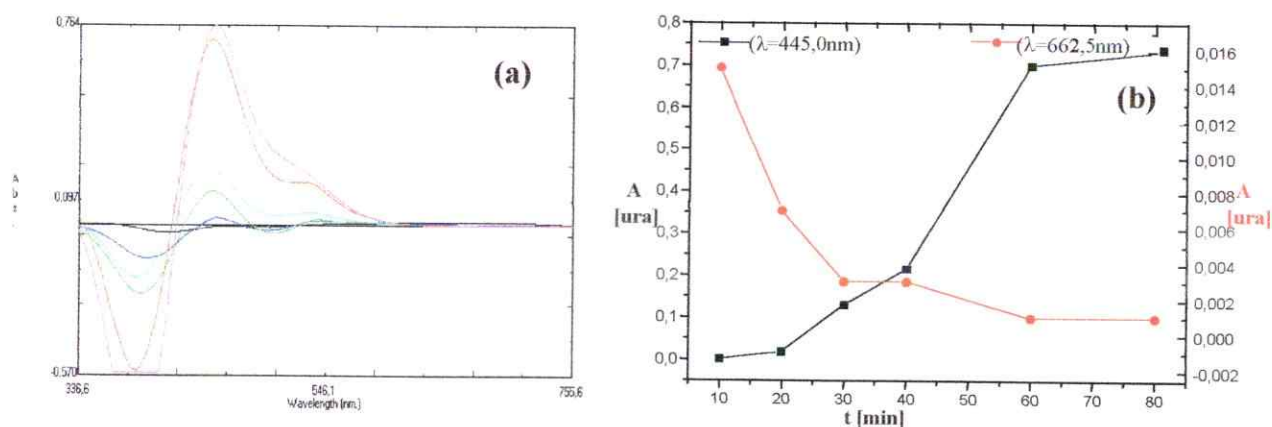


Figura 19: (a) Bandas espectrales de los complejos de paladio (II), a diferentes tiempos: (negro) 10 min, (azul) 20 min, (verde) 30 min, (celeste) 40 min, (ojo) 60 min y (fucsia) 80 min. (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la formación de los complejos de paladio (II), en λ_{\max} 445,0 y 662,5 nm.

Como se aprecia en la Figura 18 (a) y (b), el paladio forma dos complejos con bandas espectrales diferentes y definidas, el primero se presenta en $\lambda_{\text{max}} = 445,0 \text{ nm}$ y el segundo en $\lambda_{\text{max}} = 662,5 \text{ nm}$. Ambos complejos son formados en diferentes condiciones de temperatura de reacción, de acuerdo a las propiedades del ligante se puede postular que, el primero de los complejos corresponde a paladio (II)-2,6-TADAP y el segundo corresponde a paladio (II)-2,6-DAPEMA, ambos complejos presentan altos valores de absorbancia, a 15°C y 90°C , respectivamente, lo que está de acuerdo con la evolución de ambos ligantes con respecto a la temperatura de reacción. Razón por la cual 90°C fue seleccionado como temperatura de reacción, ya que en esta temperatura el complejo paladio (II)-2,6-DAPEMA, mantiene estable su estructura. En la Figura 19 (a) y (b), se repite el mismo comportamiento descrito anteriormente en el estudio del platino, donde se seleccionaron las condiciones de reacción para la obtención de un complejo estable y de alta absorbancia. La selección de las variables de reacción para paladio, no solo debe basarse en la magnitud del coeficiente de absorción molar, si no también, en la conjugación exacta de las variables de reacción, para poder obtener bajo las mejores condiciones y al mismo tiempo, a complejos de paladio y platino. Por lo que se trabajará con el complejo que logre combinar adecuadamente ambas variables (tiempo y temperatura de reacción), en este contexto, fue seleccionado el complejo con $\lambda_{\text{max}} = 445,0 \text{ nm}$, obtenido con 60 min de tiempo de reacción ($\epsilon_{445}^{60} = 2,9 \times 10^5 [\text{Mcm}]^{-1}$), aún cuando para fines analíticos no es conveniente tiempos más altos de determinación, ya que no son atractivos desde un punto de vista económico y eficiente.

3.5.3. Complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA

(i) Efecto de la temperatura de reacción

El estudio del efecto de la temperatura se realizó a: 60 min de tiempo de reacción, 7,5 mL de ácido perclórico al 70%, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, concentración de rodio $5,8 \times 10^{-6}$ M, y rango de temperatura empleado entre 15°C y 90°C .

El proceso de formación del complejo de rodio (III) demuestra dependencia de la temperatura, como se aprecia en la Figura 20 (a) y (b).

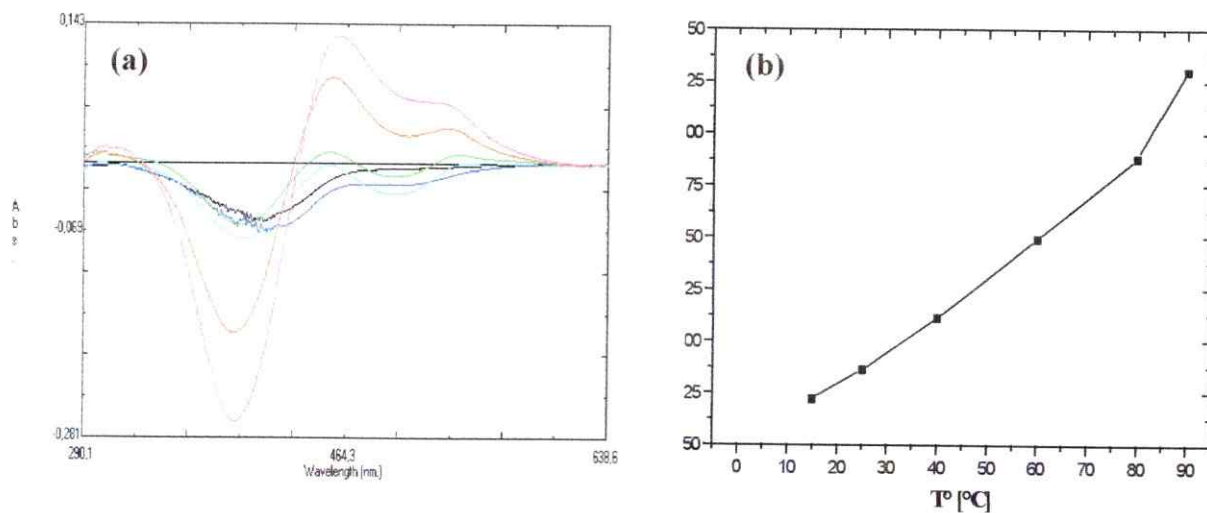


Figura 20: (a) Bandas espectrales del complejo de rodio (III). Rango de temperatura de reacción: (negro) 15°C , (azul) 25°C , (verde) 40°C , (celeste) 60°C , (rojo) 80°C y (fucsia) 90°C . (b) Efecto de la temperatura de reacción sobre la formación del complejo de rodio (III), en $\lambda_{\text{max}} = 455,7 \text{ nm}$.

(ii) Efecto del tiempo de reacción:

El estudio del efecto del tiempo de reacción se realizó a: 90°C de temperatura de reacción, 7,5 mL de ácido perclórico 70%, concentración de rodio $7,8 \times 10^{-6}$ M, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, y el rango de tiempo de reacción empleado entre 10 min y 80 min. Como se ha sido visto en los casos anteriores (Paladio y platino), el complejo formado a 90°C confirma la dependencia del tiempo (Figura 21 (a) y (b)), es decir la banda característica crece a medida que el tiempo de reacción transcurre.

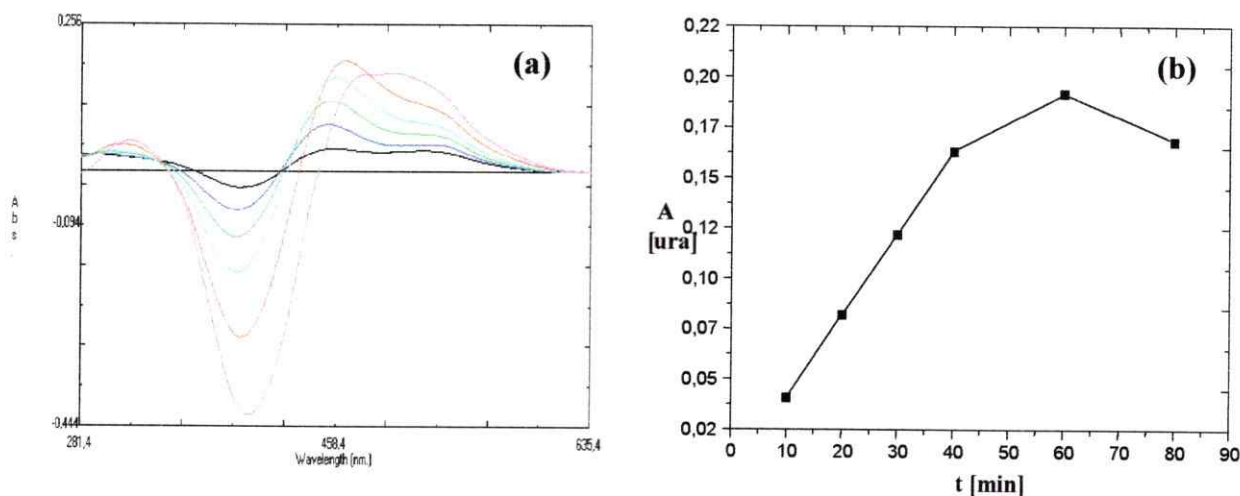


Figura 21: (a) Bandas espectrales del complejo de rodio (III). A diferentes valores de tiempo: 10 min (negro), 20 min (azul), 30 min (verde), 40 min (celeste), 60 min (rojo) y 80 min (fucsia). (b) Efecto del tiempo de reacción sobre la formación del complejo de rodio(III), en λ_{\max} 452,8 nm.

En la Figura 20 (a) y (b), se observa que para temperaturas entre 15°C y 25°C no hay formación de complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, lo cual puede ser atribuido a que este complejo es poco sensible y no es apreciable en este rango de concentración. Por otra parte, el proceso de formación del complejo de rodio demuestra ser dependiente de la temperatura de reacción, debido a que el ligante 2,6-TADAP sufre cambios estructurales, a medida que la temperatura de reacción aumenta, por lo que el complejo formado finalmente es rodio (III)-2,6-DAPEMA. El valor óptimo para fines analíticos, será aquel que satisfaga, estabilidad en su forma espectral, alta absorbancia y un valor de temperatura de reacción similar a las condiciones seleccionadas para los otros metales, y éste corresponde a 90°C.

El estudio del efecto del tiempo de reacción sobre el equilibrio de formación del complejo de rodio (III)-2,6-DAPEMA se observa en la Figura 21 (a) y (b), como se ha apreciado en los casos anteriores, el complejo formado a 90°C confirma la dependencia del tiempo, es decir la banda característica crece a medida que el tiempo de reacción transcurre, formando 2,6-DAPEMA.

3.6. Método de Job (MJ) aplicado a los equilibrios de formación de complejos de los MsGP con 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA

Frecuentemente es posible detectar la interacción de dos especies químicas en solución sin que sea posible aislarlos en un compuesto estable. Este hecho no siempre es indicativo de que las interacciones existentes sean débiles. En realidad la formación de enlaces entre metales de transición y ligantes es exotérmica. Sin embargo, frecuentemente no es posible cristalizar desde la solución todas las especies que pueden estar presentes, dicha composición debe ser establecida por otras técnicas, la que se utilizara en estos estudios es el método de las variaciones continuas o de Job (Angelici R., 1986) el que fue aplicado a los equilibrios de formación de los complejos de platino, paladio, y rodio, con los ligantes 2,6-TADAP y 2,6-DAPEMA, respectivamente. (Figuras 22, 23 y 24).

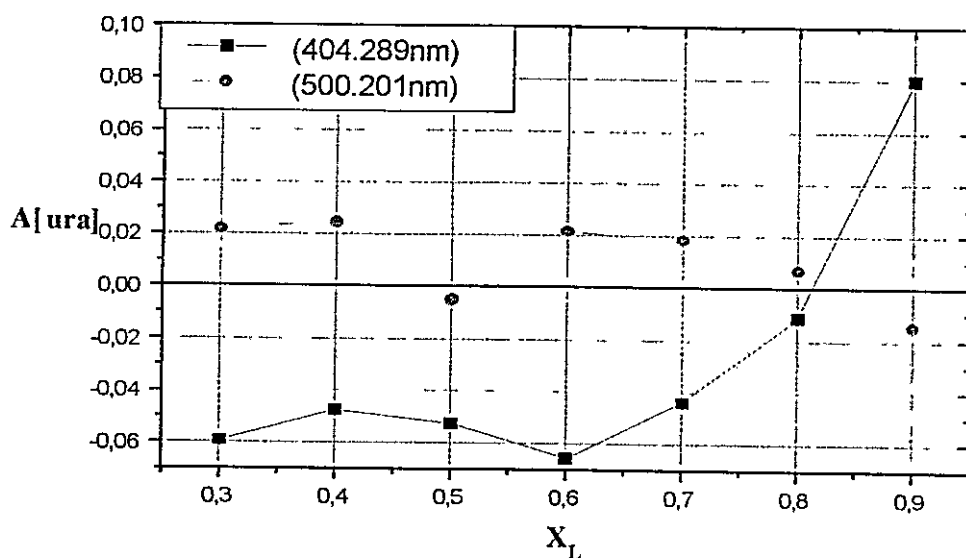


Figura 22: Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de platino (IV).

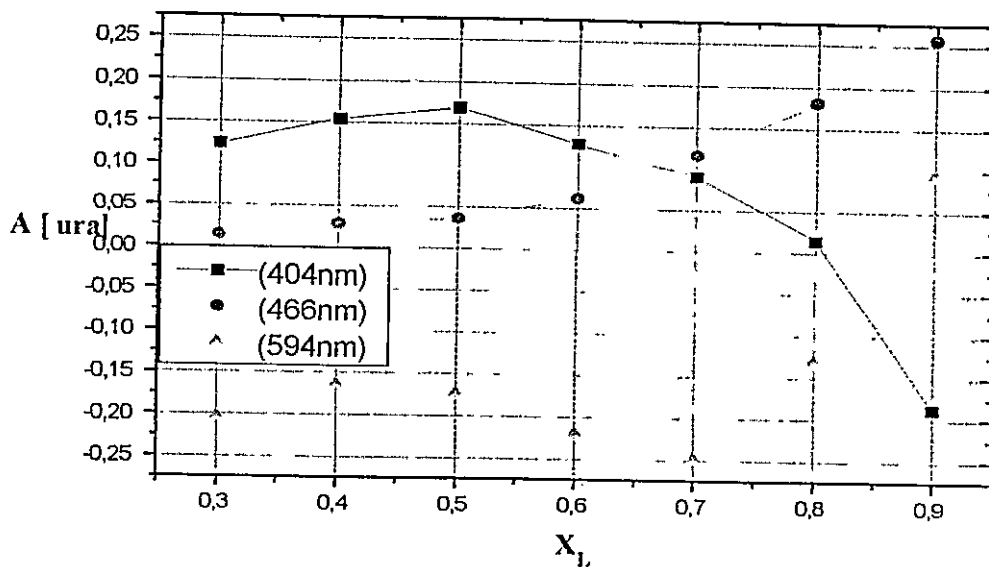


Figura 23: Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de paladio (II).

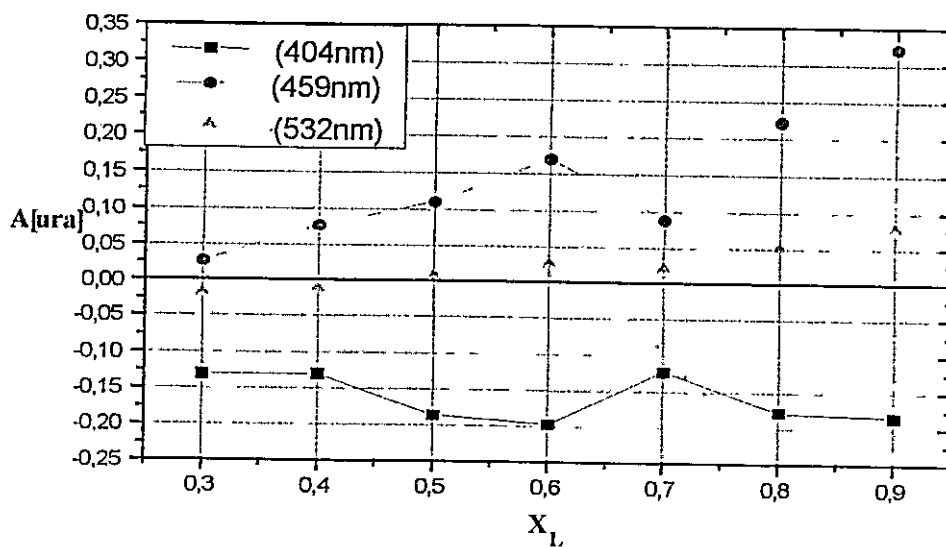


Figura 24: Método de las variaciones continuas o de Job para el complejo de rodio (III).

El método de las variaciones continuas o de Job (Angelici R., 1986), fue utilizado en el estudio de los equilibrios de formación de los complejos de platino, paladio, y rodio. (Figuras 22, 23 y 24, respectivamente), para determinar la relación M_xL_y (Tabla 9).

La Figura 22 representa la evolución de las especies en la formación del complejo platino (IV)-2,6-DAPEMA, se aprecia (curva con puntos) la estequiometría bajo estas condiciones de reacción, la cual es ML .

En la Figura 23 se observa la evolución de las especies, en el equilibrio de formación de los complejos paladio (II)-2,6-DAPEMA y paladio (II)-2,6-TADAP, se aprecia (curva con triángulos) la estequiometría bajo estas condiciones de reacción, la cual es ML_2 , para ambos complejos.

La Figura 24 evidencia la evolución de las especies en la formación del complejo rodio (III)-2,6-DAPEMA, se aprecia (curva con puntos) la estequiometría bajo estas condiciones de reacción, la cual es ML_2 .

Tabla 9 : Relación $M_x : L_y$

Metal	M-2,6-TADAP	M-2,6-DAPEMA
Pt		ML (500nm)
Pd	ML_2 (594nm)	ML_2 (466nm)
Rh	ML_2 (532nm)	

3.7. Desarrollo y optimización de métodos analíticos cuantitativos para la determinación de MsGP al estado de complejos con 2,6-DAPEMA en fase líquida

3.7.1. Selección de la modalidad de la técnica de espectrofotometría derivada digital: Espectrofotometría derivada de razón de espectros

La exactitud y la precisión en la resolución espectrofotométrica de una mezcla binaria, depende del espectro de ambos compuestos y del tratamiento de los datos. En general, si los espectros de los compuestos son muy distintos la resolución de la mezcla requiere solamente de un simple tratamiento matemático de los datos obtenidos a dos longitudes de onda, pero si la mezcla tiene un alto grado de solapamiento, se producen mayores errores en los resultados por lo que se necesitan de otros tratamientos matemáticos como la espectrofotometría derivada digital, permitiendo además, si es necesario suavizar los espectros minimizando el ruido de fondo.

La espectrofotometría derivada digital en fase líquida y sólida, es ampliamente usada para resolver mezclas de compuestos, que presentan un alto grado de solapamiento en sus espectros de absorción, permitiendo una mejor resolución de su estructura fina, sobre la base de las medidas de sus "zero-crossing". No obstante se presentan casos en que los espectros de los blancos están muy cercanos al de los analitos y son lo bastante grandes como para interferir y evitar que el proceso de derivación digital logre resolver de forma efectiva el espectro de la mezcla, como es el caso, para los complejos de paladio y rodio. En la Figura 25, se observa baja resolución

de los espectros derivados, se necesita entonces del empleo de otra modalidad de la espectroscopia de derivación digital, la técnica de Razón de Espectros Derivados (RED) (Salina F., y col., 1990, 1994, Berzas J., y col., 1991, 1993) (Ver anexo 1).

Con la técnica propuesta el solapamiento del espectro en cierta región es necesario, ya que en la división de un espectro por otro, el error aumenta cuando una de las absorbancias se aproxima cero.

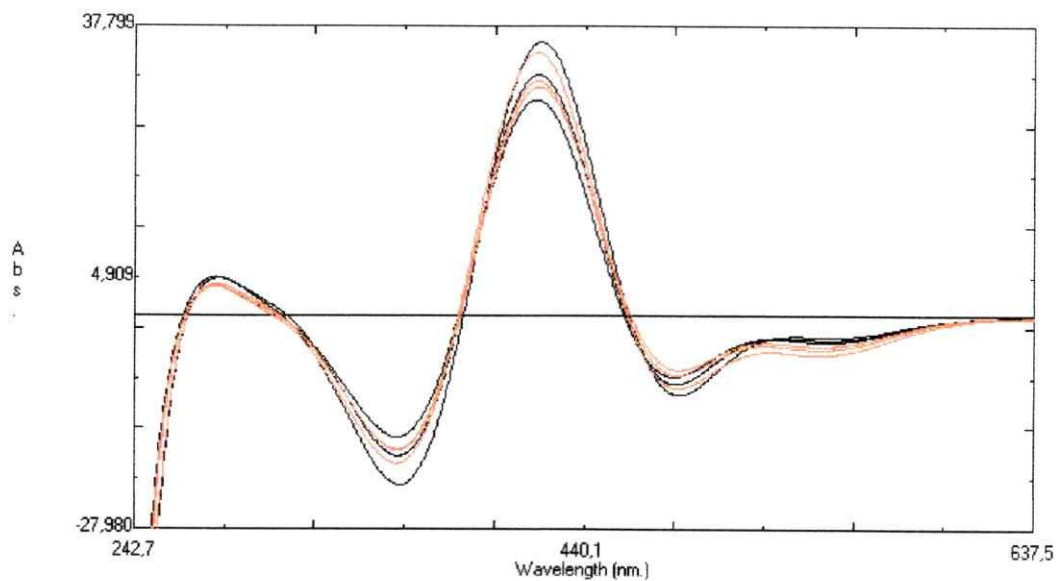


Fig. 25: Primeras derivadas de mezclas paladio y rodio: En negro paladio variable y rodio constante; y en rojo rodio variable y paladio constante, en diferentes proporciones.

3.7.2. Optimización y selección de las variables espectrales de la técnica de RED

En primer término fueron optimizadas y seleccionadas las variables espectrales (factor de suavizado y factor de amplificación de escala), las variables seleccionadas fueron posteriormente utilizadas en el proceso de derivación digital luego de realizar el cociente entre los espectros de los pares de metal-ligante respectivos. La longitud de onda analítica es otra variable espectral, que debe ser seleccionada tomando en consideración la conducta espectral, sin embargo en este caso la selección del valor adecuado se realizara en base a la intensidad, presencia de señal espectral y a la linealidad de las absorbancias en las respectivas curvas de calibración.

(i) Factor de suavizado

El efecto del factor de suavizado sobre cualquier señal espectral es aumentar la relación S/R producida por el incremento con el orden de la derivada. Sin embargo, el uso indiscriminado de este factor puede ser contraproducente, ya que, la derivada puede ser afectada por factores de distorsión. El proceso de suavizado conlleva la convolución de una serie de datos por medio de una función de filtrado compuesta por un conjunto de coeficientes. Utilizando las primeras derivadas (Salinas F., y col., 1990 y 1994; Berzas J., y col., 1991 y 1993) de los espectros divididos de las curvas de paladio y rodio divididos por rodio y paladio, respectivamente y la de rodio dividida por platino, se varió el factor de suavizado, el que por defecto vienen definidos, y corresponden a 10, 20 y 40, fijando el valor de factor de amplificación de escala en 10000. Las Figuras 26 (a), (b), y (c), 27 (a), (b), y (c) y 28 (a), (b), y (c), muestran el efecto de los diferentes valores de factor de suavizado.

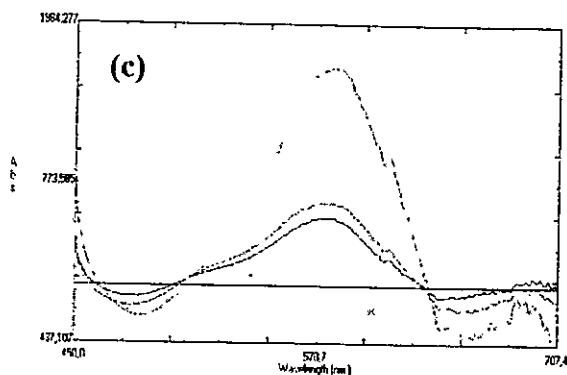
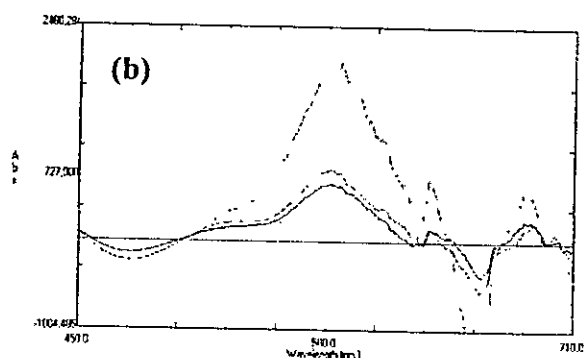
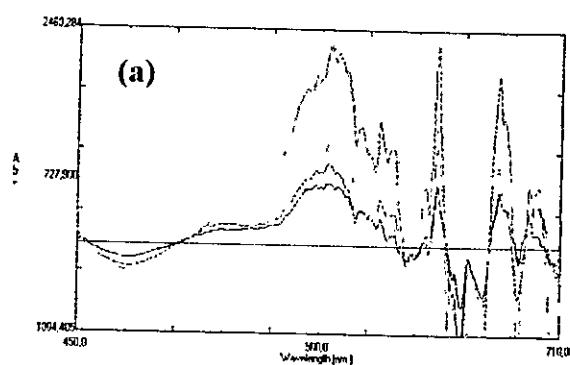


Figura 26: Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo paladio (II) con rango de concentración entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $1,4 \times 10^{-6}$ M, divididos por el espectro del complejo de rodio(III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40.

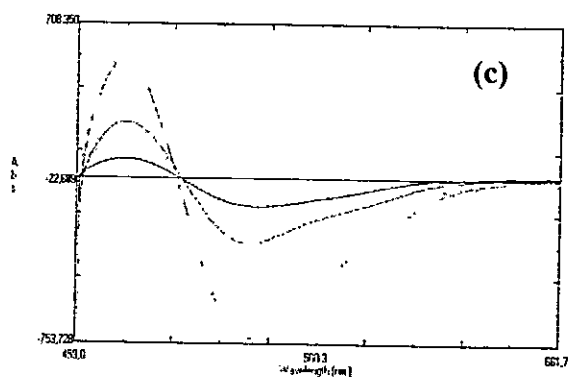
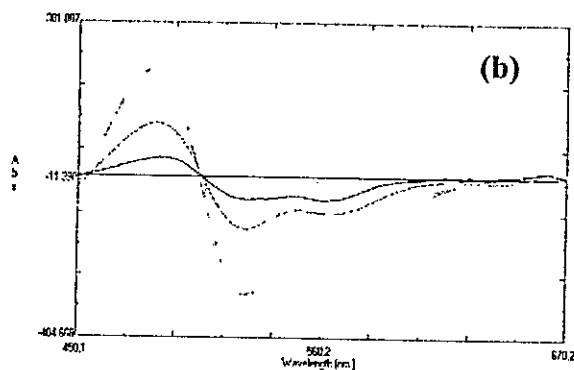
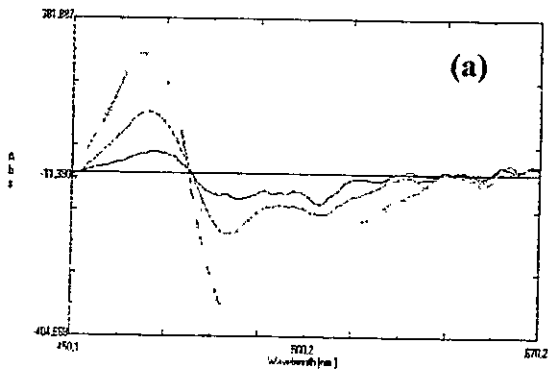


Figura 27: Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio(III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por el espectro del complejo de paladio (II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40.

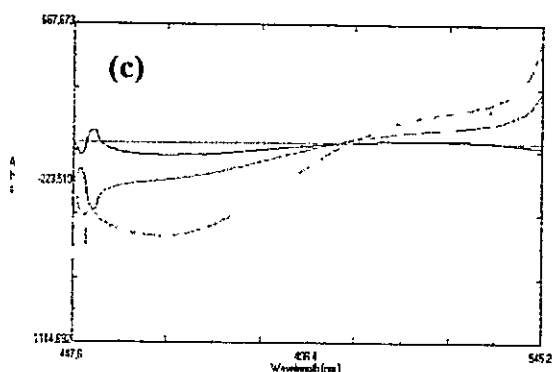
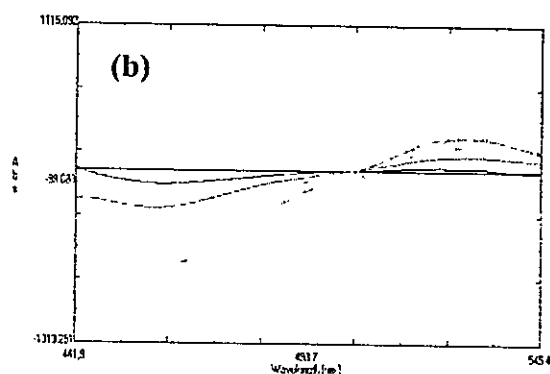
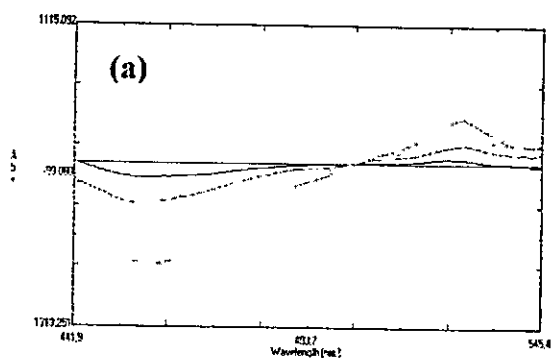


Figura 28: Efecto del factor de suavizado sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por el espectro del complejo de platino (IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M. Factor de suavizado: (a) 10, (b) 20 y (c) 40.

En las Figuras 26 (a) y (b), 27 (a) y (b), y 28 (a) y (b), se observa el efecto de la variación del valor de factor de suavizado sobre la primera derivada de los espectros de las curvas de los complejos de platino, paladio y rodio, respectivamente. En todos los casos las alturas de las señales disminuyen a medida que el valor del factor de suavizado aumenta, además el ruido disminuye, por lo que el valor de 40 como factor de suavizado fue seleccionado, con el objeto de tener una alta relación señal/ruido y favorecer la precisión del método.

(ii) Factor de amplificación de escala

Esta variable corresponde al número que amplifica una señal espectral. Luego de ser optimizado el valor del factor de suavizado, se debe seleccionar un valor apropiado de factor de amplificación de escala. Esto se realizó de forma similar que para el caso anterior, por lo que se fijó el factor de suavizado en 40 y se varió el factor de amplificación de escala en 100, 1000 y 10000, para cada par de metales. Las Figuras 29, 30 y 31 (a, b y c, para cada caso), muestran el efecto de la variación de los valores de factor de amplificación.

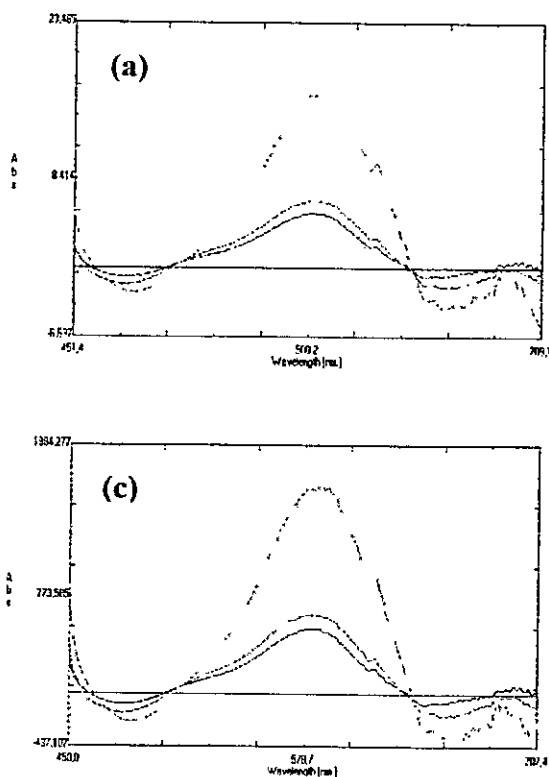


Figura 29: Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de paladio (II) con rango de concentración entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $1,4 \times 10^{-6}$ M, divididos por el espectro del complejo de rodio (III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000.

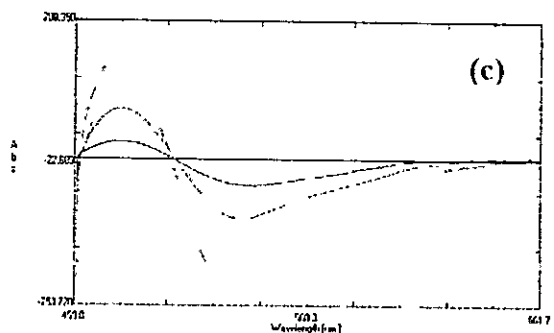
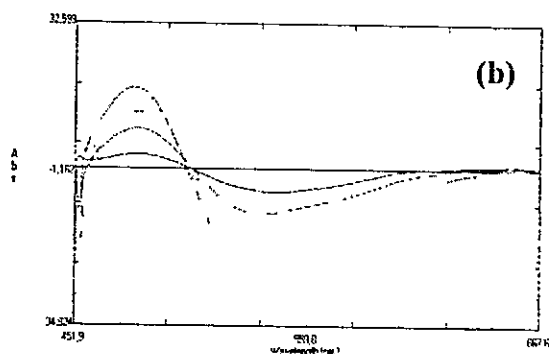
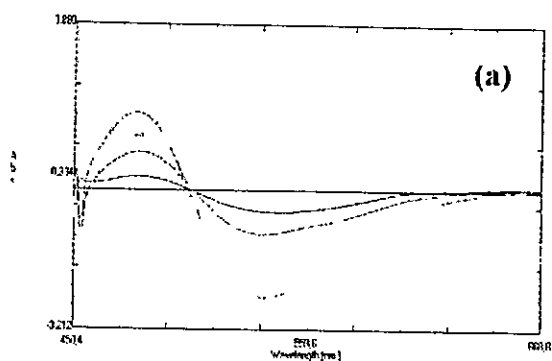


Figura 30: Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral de la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $1,5 \times 10^{-6}$ M, divididos por el espectro del complejo de paladio (II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000.

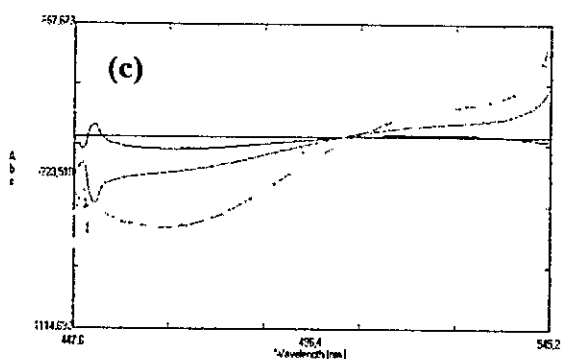
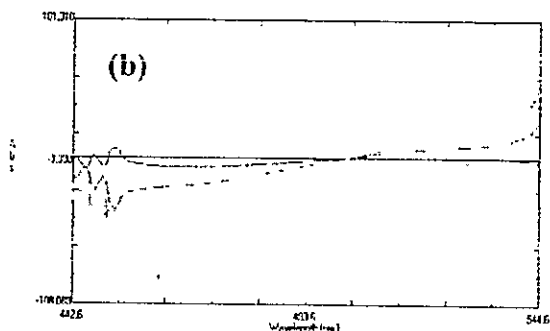
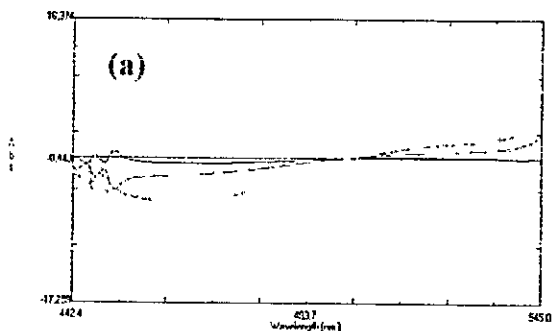


Figura 31: Efecto del factor de amplificación de escala sobre la señal espectral correspondiente a la primera derivada de los espectros de la curva del complejo de rodio (III) con rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $14,6 \times 10^{-7}$ M, divididos por el espectro del complejo de platino (IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M. Factor de amplificación de escala: (a) 100, (b) 1000 y (c) 10000.

Las Figuras 29 (a) y (b), 30 (a) y (b), y 31 (a) y (b), muestran el efecto de la variación de los valores de factor de amplificación, a medida que éste se incrementa, las señales aumentan en tamaño. Se seleccionó 10000 como valor de factor de amplificación, con el objeto de facilitar y evitar errores en la lectura. Cabe señalar que este factor amplifica tanto las señales del analito como la del blanco de reactivos, por lo que el uso de un factor mayor no trae más beneficios al método. Por otra parte, cabe señalar que la amplificación de la señal puede traer consigo efectos de distorsión, sin embargo, el valor seleccionado no produjo distorsión en los espectros registrados

(iii) Longitudes de onda analítica

Para la selección de las longitudes analíticas en la técnica de razón de espectros derivados se utilizó como criterio la existencia de bandas espectrales y la coherencia en linealidad entre los valores de absorbancia y las respectivas concentraciones.

En la Figura 32 (a), (b) y (c), se presentan las primeras derivadas de los espectros de los complejos de Pd(II), Rh(III) con 2,6-DAPEMA, respectivamente, divididos previamente por los espectros de los complejos de rodio y paladio, y de platino, respectivamente. A partir de las características espectrales fueron seleccionadas las longitudes de onda analíticas.

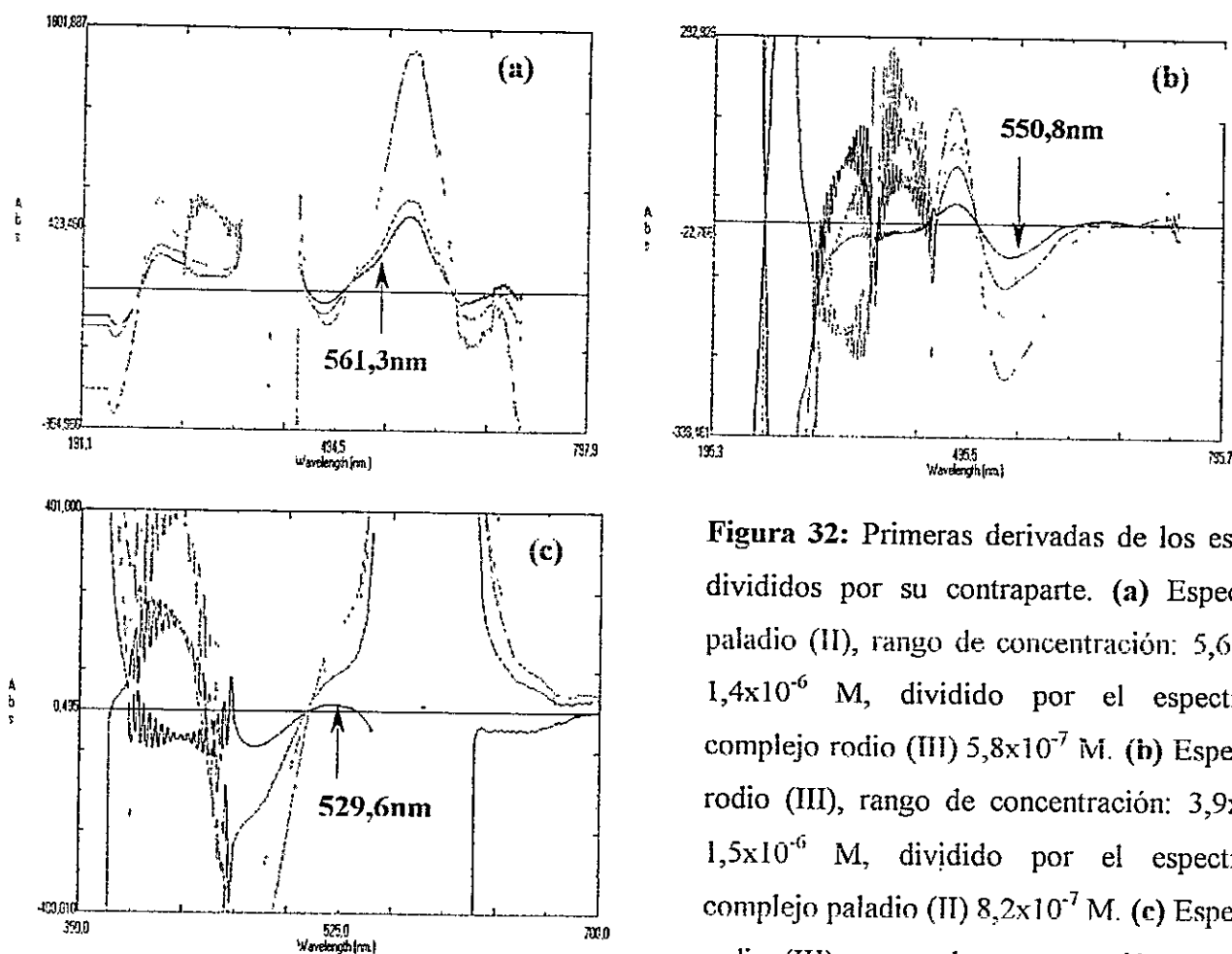


Figura 32: Primeras derivadas de los espectros divididos por su contraparte. **(a)** Espectro de paladio (II), rango de concentración: $5,6 \times 10^{-7}$ y $1,4 \times 10^{-6}$ M, dividido por el espectro del complejo rodio (III) $5,8 \times 10^{-7}$ M. **(b)** Espectro de rodio (III), rango de concentración: $3,9 \times 10^{-7}$ y $1,5 \times 10^{-6}$ M, dividido por el espectro del complejo paladio (II) $8,2 \times 10^{-7}$ M. **(c)** Espectro de rodio (III), rango de concentración: $3,9 \times 10^{-7}$ y $1,5 \times 10^{-7}$ M, divididos por el espectro del complejo platino (IV) $4,1 \times 10^{-6}$ M.

La selección de las longitudes analíticas en la técnica de razón de espectros derivados de primer orden, se utilizó como criterio la presencia y la altura de las bandas espectrales, además se tomo en cuenta la coherencia en la linealidad entre los valores de absorbancia y las respectivas concentraciones: La Figura 32 (a), (b) y (c), presenta las longitudes de onda utilizadas en la determinación de paladio en presencia de rodio, fue seleccionada $\lambda = 561,3$ nm; de rodio en presencia de paladio fue seleccionada $\lambda = 550,8$ nm; y de rodio en presencia de platino fue seleccionada $\lambda = 529,6$ nm.

3.7.3. Parámetros analíticos

Del estudio anterior de estabilidad del ligante y de los complejos, se seleccionaron las condiciones óptimas de trabajo, 90°C, 60 min y $-5,6 \times 10^{-2}$, como temperatura, tiempo de reacción y valor de acidez (H_0), respectivamente. Las mediciones de espectrofotometría derivada fueron realizadas en el primer orden de la derivación, con factor de suavizado 40 y como factor de amplificación de escala 10000, bajo estas condiciones se realizaron los siguientes ensayos experimentales en fase líquida. Se construyeron curvas de calibración, para pares de metales siguiendo el protocolo de trabajo de la técnica de razón de espectros derivados (Salinas F., y col., 1990 y 1994; Berzas J., y col., 1991 y 1993) (ver Anexo 1), a diferentes longitudes de onda analítica y se selecciona la que presenta una mayor linealidad y porcentaje de recuperación.

(i) Curvas de calibración para paladio dividido por rodio y viceversa

Las curvas de calibración, fueron realizadas a las longitudes de onda analíticas seleccionadas, utilizando diferentes concentraciones de divisor (Figura 33 (a) y (b)).

Las curvas se realizaron con un rango de concentración de paladio entre $5,6 \times 10^{-7}$ M y $14,4 \times 10^{-7}$ M y con valores de concentración de rodio como divisor entre $5,8 \times 10^{-7}$ M y $11,6 \times 10^{-7}$ M. Para rodio se utilizó un rango de concentración entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $14,6 \times 10^{-7}$ M y con valores de concentración de paladio como divisor entre $5,7 \times 10^{-7}$ M y $13,2 \times 10^{-7}$ M. La Tabla 10 resume los datos estadísticos para las diferentes curvas de calibración.

Tabla 10: Datos estadísticos para las curvas de calibración en la determinación individual de los complejos de paladio (II) y rodio (III), utilizando diferentes concentraciones de divisor.

Divisor [M]		Rango [x10 ⁻⁷ M]	Ecuaciones X x10 ⁷	Desviación Estándar		
Pd [x10 ⁻⁷ M]	Rh [x10 ⁻⁷ M]			Pendiente [x10 ⁻⁷]	Intercepto [M]	Coefficiente lineal
-----	5.8	5.6-14.4	Y=157.8X - 476.8	3.4	32.9	0.999
-----	7.8	5.6-14.4	Y=84.6X - 271.0	3.2	30.8	0.997
-----	9.7	5.6-14.4	Y=39.8X - 100.5	3.2	30.9	0.990
-----	11.6	5.6-14.4	Y=77.1X - 144.1	4.9	47.3	0.994
5.7	-----	3.9-14.6	Y=-55.4X +17.7	9.9	90.6	0.955
7.5	-----	3.9-14.6	Y=-20.6X +10.4	1.2	11.3	0.995
8.2	-----	3.9-14.6	Y=-18.4X + 5.7	2.3	21.0	0.973
9.4	-----	3.9-14.6	Y=-14.5X + 0.68	1.6	14.7	0.982
13.2	-----	3.9-14.6	Y=-12.1X + 22.1	2.3	21.5	-0.947

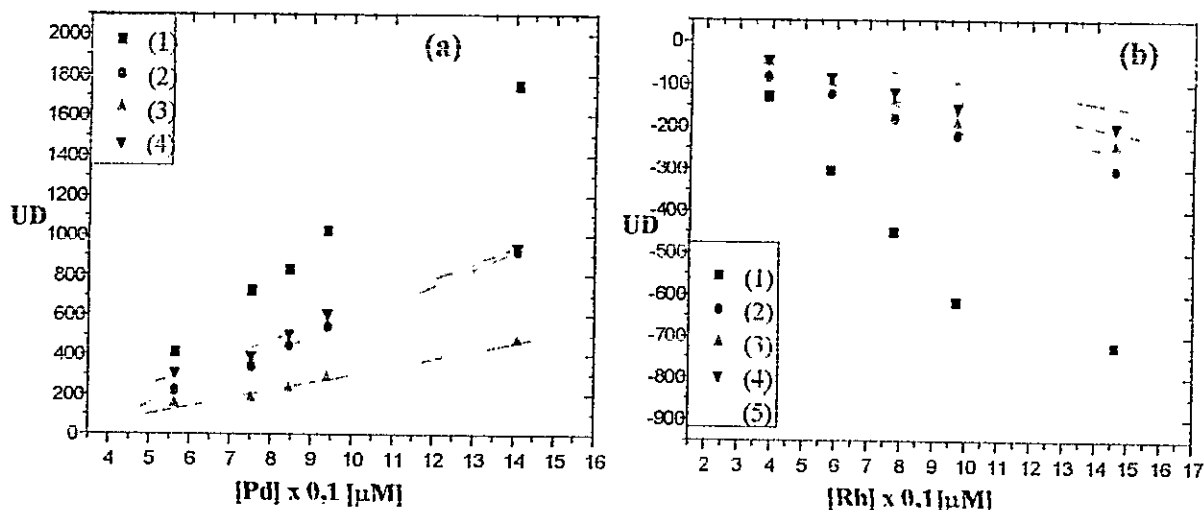


Figura 33: (a) Curvas de calibración de paladio utilizando diferentes concentraciones de divisor rodio: (1) [d]= 5,8x10⁻⁷ M a λ=579,9nm; (2) [d]= 7,7x10⁻⁷ M a λ=595,4nm (3) [d]= 9,7x10⁻⁷ M a λ=583,4nm y (4) [d]= 11,6x10⁻⁷ M a λ=561,32 (b) Curvas de calibración de rodio, utilizando diferentes concentraciones de divisor paladio: (1) [d]= 5,6x10⁻⁷ M a λ=529,8nm; (2) [d]= 7,5x10⁻⁷ M a λ=534,4nm; (3) [d]= 8,2x10⁻⁷ M con λ=536,4nm, (4) [d]= 9,4x10⁻⁷ M a λ=539,4nm y (5) [d]= 13,2x10⁻⁷ M a λ=550,8 nm.

(ii) Curvas de calibración para rodio dividido por platino

Como se pudo concluir del estudio de estabilidad para el complejo de platino (IV), la sensibilidad para este compuesto es baja, lo que se traduce en una necesidad de altas concentraciones de platino para su formación, por lo que la determinación de éste en presencia de rodio quedo fuera del rango de trabajo utilizado, dando como resultado porcentajes de recuperación (%_R) muy superiores al 100%, esto puede ser debido en parte a rangos de longitud de onda donde la absorbancia de la solución estándar usada como divisor sea cero o menor que la línea base, entonces el ruido se ve incrementado, por lo que no se incluyen curvas de calibración de platino divididas por rodio.

Las curvas de calibración, fueron realizadas a diferentes longitudes de onda, las cuales están detalladas en la Figura 34 (a) y (b), donde se muestran también los resultados de las curvas de calibración para rodio dividido por platino. Las curvas se realizaron en un rango de concentración de rodio entre $3,9 \times 10^{-7}$ M y $14,6 \times 10^{-7}$ M, utilizando valores de concentración divisor de platino entre $15,4 \times 10^{-7}$ M y $46,1 \times 10^{-7}$ M.

La Tabla 11 resume los datos estadísticos para las diferentes curvas de calibración, obtenidos usando distintos valores de concentración de divisor ([d]) y medidos a sus respectivos longitudes de onda.

Tabla 11: Datos estadísticos para las curvas de calibración en la determinación individual de los complejos formados de rodio, utilizando diferentes concentraciones de divisor platino.

Divisor [d]				Desviación Estándar		
Pt [x10 ⁻⁷ M]	Rango [x10 ⁻⁷ M]	Ecuaciones Xx10 ⁷	Pendiente [x10 ⁻⁷]	Intercepto [M]	Coeficiente lineal	
15,3	3,9-14,6	Y=-338,5X +527,6	27,1	247,6	0,955	
25,6	3,9-14,6	Y=-159,7X +146,6	21,5	197,3	0,974	
35,8	3,9-14,6	Y=-30,7X +37,8	4,3	40,1	0,971	
40,9	3,9-14,6	Y=18,6X - 23,2	4,4	41,05	0,923	
46,1	3,9-14,6	Y=-55,1X +43,7	5,9	53,9	-0,983	

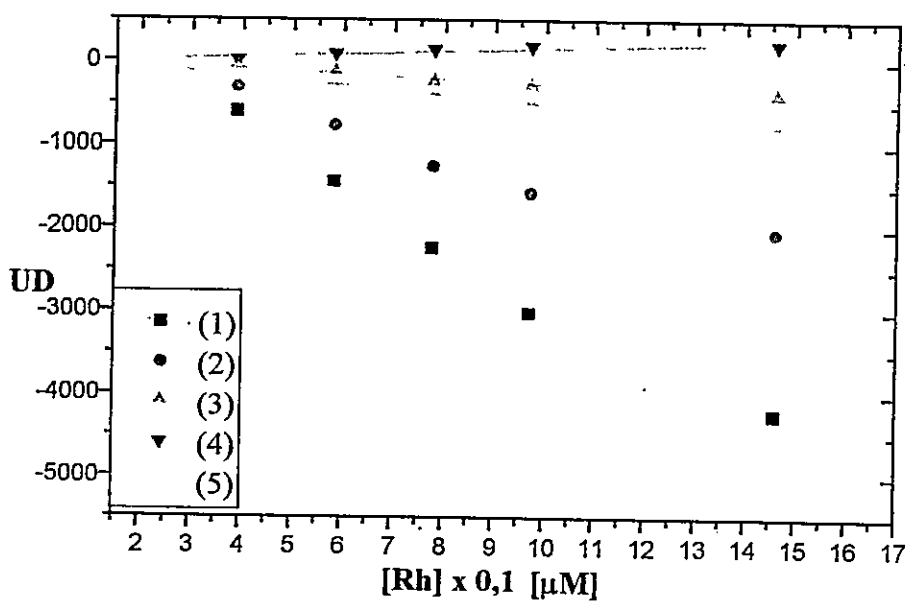


Figura 34: Curvas de calibración de rodio utilizando diferentes [d] paladio: (1) [d]= 15,4x10⁻⁷ M a λ =457,5nm; (2)[d]= 25,6x10⁻⁷ M a λ =422,1nm, (3) [d]= 35,8x10⁻⁷ M a λ =475,2 nm, (4) [d]= 40,9x10⁻⁷ M a λ =529,6 nm y (5) [d]= 46,1x10⁻⁷ M a λ =404,8 nm.

(iii) Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LD) de cualquier método analítico está determinado por la concentración mínima de analito que puede ser detectada con un razonable grado de certeza. Por otra parte, la sensibilidad de un método analítico se define como la razón entre la variación en la respuesta instrumental y la concentración de analito, lo cual corresponde a la pendiente de la curva de calibración (S). De esta forma, los conceptos de LD y S son esencialmente diferentes y usualmente confundidos.

La IUPAC (RSC, 1987) ha recomendado que el LD, definido en términos de concentración, sea dado por la Ecuación 1.

$$LD = kS_b [S]^{-1} \quad \text{Ec.1}$$

Donde k es una constante numérica, S_b es la desviación estándar del blanco de reactivos y S es la sensibilidad del método. Mientras la IUPAC recomienda un valor de $k = 3$, otros estudios (ACS, Committee of Envi. Improve., 1980) recomiendan valores más altos, ya que $k = 3$ implica riesgos definidos de un 7% para tomar decisiones falsas positivas (concluir que el analito está presente cuando está ausente) o decisiones falsas negativas (en el caso contrario).

Para diez medidas, la desviación estándar del blanco de reactivos, es calculada a las longitudes de onda analíticas, correspondientes a la de los complejos de cada uno de los metales. Utilizando los valores de $k = 3$ y $k = 10$, se calcularon los LD y LC para los compuestos en estudio utilizando RED, estos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12: Parámetros analíticos para mezclas de Pd-Rh y Pt-Rh

Metal	LD [ng/L]	LC [ng/L]
⁽¹⁾ Pd _{Rh}	62	208
⁽²⁾ Rh _{Pd}	52	170
⁽³⁾ Rh _{Pt}	26	86

⁽¹⁾ Determinación de paladio utilizando como divisor rodio; ⁽²⁾ Determinación de rodio utilizando como divisor paladio, ambas determinaciones en mezclas de Pd-Rh. ⁽³⁾ Determinación de rodio utilizando como divisor platino, determinación en mezcla de Pt-Rh

La desviación estándar relativa obtenida para las determinaciones de los metales propuestos fue 1,1%.

3.7.4. Estudio de interferentes en las determinaciones de los MsGP

Es de importancia en el desarrollo de metodologías analíticas que permitan determinar ciertos analitos en presencia de diversas especies químicas. En este contexto, se llevo a cabo un estudio del efecto de iones (catiónicos y aniónicos) sobre la determinación de paladio, y rodio, agregando estos iones a soluciones que contenían $5,6 \times 10^{-6}$ M y $5,8 \times 10^{-6}$ M de paladio y rodio respectivamente. Se asume como interferencia si la señal analítica es alterada en un 5%.

El efecto de la presencia de estos probables interferentes se resume en la Tabla 13.

Tabla 13: Estudio de interferentes

Interferentes Anionicos	M: I	Interferentes Cationicos	M: I
Sulfato (SO_4^{-2})	1:100*	Potasio (K^+)	1:100*
Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$)	1:50 1:100*	Magnesio (Mg^{+2})	1:100*
Citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-2}$)	1:100*	Sodio (Na^+)	1:100*
Cloruro (Cl^-)	1:50	Calcio (Ca^{+2})	1:100*
Tartrato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{-2}$)	1:100* 1:50	Cobre (Cu^{+2})	1:100*
Fluoruro (F^-)	1:1	Cinc (Zn^{+2})	1:100*
Tiocianato (SCN^-)	1:1	Hierro (Fe^{+2})	1:100*
Nitrato (NO_3^-)	1:1	Hierro (Fe^{+3})	1:100* 1:50
Nitrito (NO_2^-)	1:1	Niquel (Ni^{+2})	1:100* 1:10
Bromuro (Br^-)	1:1	Iridio (Ir(II))	1:1 1:75 ⁽²⁾
Ioduro (I^-)	1:1	Rutenio (Ru(III))	1:1 1:75 ⁽²⁾

⁽¹⁾ En presencia de 40mg de citrato de sodio como enmascarante; M. metal, I: interferente.

* Máximo estudiado

En el estudio del efecto de diversos iones (catiónicos y aniónicos) que puedan o no afectar la determinación de paladio y rodio, el número de proporciones ensayadas fue alto. La Tabla 13, presenta los valores extremos de interferencia positiva y negativa. La interferencia de iridio y rutenio, fue prácticamente eliminada utilizando citrato de sodio como enmascarante (Toral M., y col., 2000).

3.7.5. Factibilidad para la determinación de MsGP por RED

Los valores óptimos obtenidos para cada una de las variables espectrales y los parámetros analíticos, se resumen en la Tabla 14, ésta también indica la factibilidad de la determinación de paladio en presencia de rodio (Pd_{Rh}) y viceversa (Rh_{Pd}), así como también la determinación de rodio en presencia de platino (Rh_{Pt}).

Tabla 14: Valores óptimos de variables espectrales y parámetros analíticos.

Metal	Factor de suavizado	Factor de amplificación	Longitud de onda [nm]	LD ng/L	LC ng/L
Pd_{Rh}	40	10000	561,3	62	208
Rh_{Pd}	40	10000	550,8	52	170
Rh_{Pt}	40	10000	529,6	26	86

Pd_{Rh} : concentración de paladio en presencia de rodio; Rh_{Pd} : concentración de rodio en presencia de paladio

Con estos valores y con citrato de sodio como enmascarante, es posible comenzar a desarrollar métodos de análisis para los metales indicados, los que luego de realizar su validación serán aplicados en muestras de polvo de carretera, por lo que se necesita conocer las proporciones en las que se encuentran en este tipo de matrices. La Tabla 15 describe las proporciones de estos metales en este tipo de matrices, pero todas poseen diferente origen geográfico mundial.

Tabla 15: Proporciones de los MsGP presentes en polvo de carretera

Pd/Rh	Rh/Pd	Pt/Rh	Referencias
0,9-1,7	0,6-1,0	5,6	Env.Sc.Tec.2001, 35, 1031-1036, RU.
0,8	1,3	2,5	Env.Sc.Tec.2000, 34, 3119-3123, Suecia.
3,7	0,3	2,6	Anth.PGE Emis. Zereini y Alt, Ed. 2000, Cap.2:47-57. Alemania
0,6-1,0	1,0-1,7	1,3-6,4	Anth.PGE Emis. Zereini y Alt, Ed. 2000, Cap.2:75-87. Alemania
0,8-2,5	0,8-2,5	0,8-2,0	Simulado tesis doctoral 2002, Chile

En base a la información de los cuatro primeros puntos de la Tabla 15, se llevo a cabo la preparación de material de referencia y muestras reales enriqueciendo ambas con mezclas sintéticas de estos metales, para la realización de las posteriores etapas de validación y aplicación, de los métodos desarrollados.

3.8. Determinación simultánea de paladio y rodio en fase líquida

3.8.1. Validación de los métodos analíticos cuantitativos desarrollados para la determinación de paladio y rodio en muestras de agua certificada enriquecida

El método fue validado con una muestra de agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals", su contenido es descrito en la Tabla 16. Los resultados para la determinación de paladio y rodio se muestran en la Tabla 17 (a) y (b). El agua fue enriquecida con paladio, platino y rodio.

Tabla 16: Composición química del agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals".

Ion	Concen. [ng/L]	Ion	Concen. [ng/L]	Ion	Concen. [ng/L]	Ion	Concen. [ng/L]	Ion	Concen. [ng/L]
Al	120	Bi	10	Cu	20	Mn	40	Se	10
Sb	10	Cd	10	Fe	100	Mo	100	Ag	2
As	80	Ca	35000	Pd	40	Ni	60	Na	6000
Ba	500	Cr	50	Li	20	K	2500	Sr	25
Be	20	Co	25	Mg	9000	Rb	10	Te	3
Tl	10	V	30	C	10	Zn	70		

Tabla 17: Validación del método en una muestra de agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals" enriquecida con paladio y rodio.

(a)

Mezcla 2:1 (Pd:Rh)				Mezcla 5:2 (Pd:Rh)		
$[d]_{Rh}$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Pd]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Pd]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R	$[Pd]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Pd]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R
5,8	18,8	19,4	100,8	24,3	24,3	99,8
7,7	18,8	18,0	95,8	24,3	22,9	94,3
9,7	18,8	18,2	96,7	24,3	24,9	102,8

(b)

Mezcla 2:1 (Rh:Pd)				Mezcla 5:2 (Rh:Pd)		
$[d]_{Pd}$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R	$[Rh]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R
5,6	19,4	26,9	138,9	24,3	9,9	40,9
7,5	19,4	23,8	122,5	24,3	17,1	70,5
8,1	19,4	19,1	98,3	24,3	13,2	54,5
9,4	19,4	10,5	54,0	24,3	12,0	49,4

$[d]_i$ = concentración del divisor con $i = Pd, Rh$; $[M]_i$ = Concentración de metal adicionado o recuperado con $i = A$ y R , respectivamente, con $M = Rh$ y Pd ; %_R= porcentaje de recuperación.

3.8.2. Aplicación de los métodos desarrollados para la determinación de paladio y rodio

Se aplicó el método en muestras sintéticas y en muestras reales enriquecidas, que contenían mezclas de paladio y rodio.

(i) Determinación de paladio y rodio en mezclas de metales en muestras sintéticas

Se aplicó la técnica de Razón de Espectros Derivados (RED) utilizando las condiciones previamente establecidas, a una mezcla binaria de paladio y rodio. La Figura 35 (a) y (b) muestra las razones espectrales para diferentes soluciones estándar de paladio, dividido por el espectro de una solución de rodio $5,8 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Las amplitudes de la primera derivada (UD) son proporcionales a la concentración de paladio, a las longitudes de onda previamente seleccionadas.

La Figura 36 (a) y (b) muestra las razones espectrales para soluciones de rodio utilizando una concentración de paladio de $8,2 \times 10^{-7} \text{ M}$ como divisor.

La Tabla 18 (a) y (b) presenta los porcentajes de recuperación para cada metal.

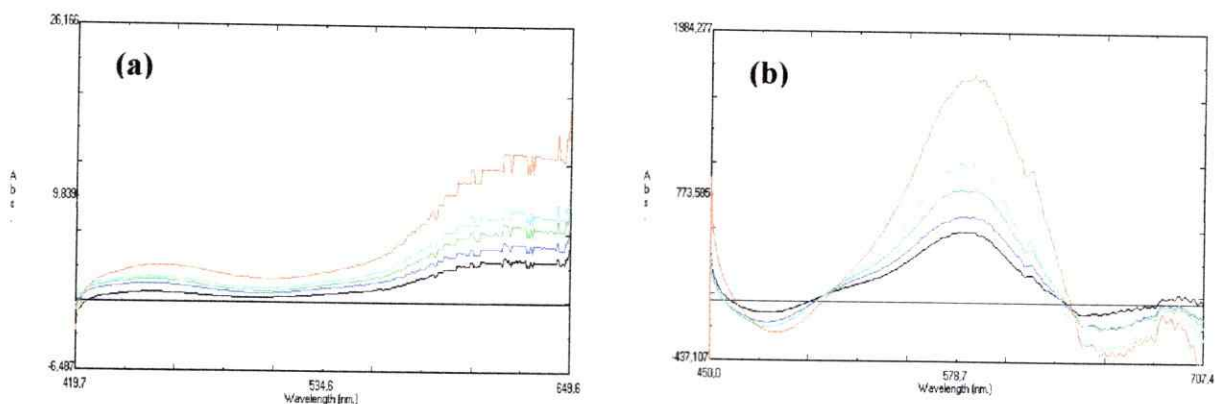


Figura 35: (a) Relación de espectros de paladio y rodio. (b) Primeras derivadas de C_{Pd} / C_{Rh}^0 . Relación Espectral C_{Pd} / C_{Rh}^0 , [d] fue $5,8 \times 10^{-7}$ M: (negro) $5,6 \times 10^{-7}$ M, (azul) $7,5 \times 10^{-7}$ M, (verde) $8,5 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,4 \times 10^{-7}$ M, y (rojo) $14,6 \times 10^{-7}$ M.

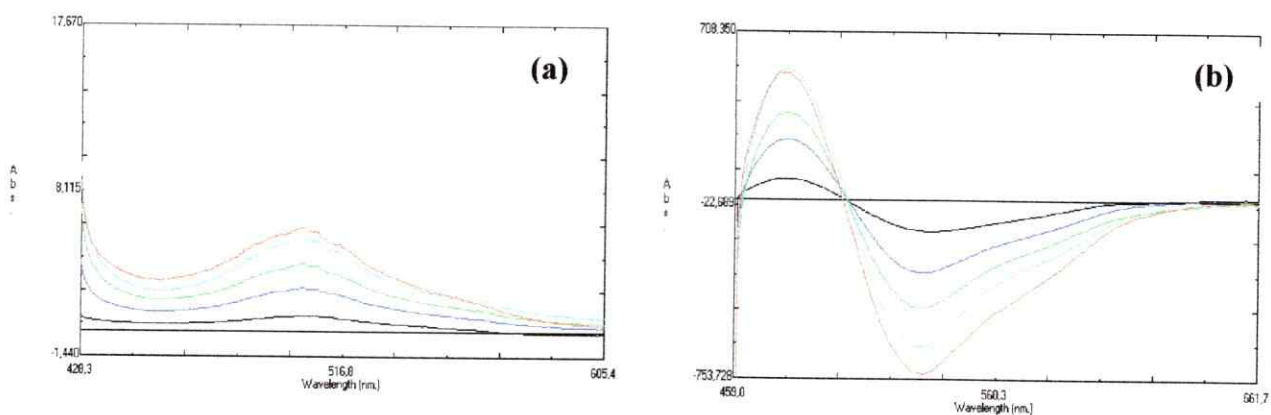


Figura 36: (a) Relación de espectros de rodio y paladio. (b) Primeras derivadas de C_{Rh} / C_{Pd}^0 . Relación Espectral C_{Rh} / C_{Pd}^0 [d] fue $8,2 \times 10^{-7}$ M: (negro) $3,9 \times 10^{-7}$ M, (azul) $5,8 \times 10^{-7}$ M, (verde) $7,8 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,7 \times 10^{-7}$ M y (rojo) $14,6 \times 10^{-7}$ M.

Tabla 18: Porcentajes de recuperación e influencia de la concentración del divisor ([d]) en la determinación de paladio (a) y rodio(b).

(a)

Mezcla 3:4 (Pd:Rh)				Mezcla 1:1 (Pd:Rh)			Mezcla 3:2 (Pd:Rh)		
[d] _{Rh} [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Pd] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Pd] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R
5,8	7,5	3,8	51,2	9,4	4,4	46,69	14,1	10,6	74,8
7,7	7,5	3,4	45,6	9,4	3,9	41,49	14,1	9,9	70,4
9,7	7,5	1,9	25,3	9,4	2,6	26,60	14,1	9,7	68,9
11,6	7,5	4,3	57,1	9,4	4,9	52,1	14,1	12,3	87,2
Mezcla 2:1 (Pd:Rh)				Mezcla 5:2 (Pd:Rh)					
[d] _{Rh} [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Pd] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Pd] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R			
5,8	18,8	13,4	71,1	23,5	20,7	88,1			
7,7	18,8	14,1	74,7	23,5	20,8	88,6			
9,7	18,8	14,4	76,7	23,5	22,1	93,7			
11,6	18,8	17,2	91,5	23,5	24,1	102,6			

(b)

Mezcla 5:6 (Rh:Pd)				Mezcla 1:1 (Rh:Pd)			Mezcla 3:2 (Rh:Pd)		
[d] _{Pd} [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R
5,6	7,8	17,6	226,4	9,8	19,3	198,3	14,6	22,5	154,4
7,5	7,8	17,6	226,6	9,8	20,0	206,4	14,6	22,3	152,9
8,1	7,8	15,4	197,1	9,8	17,4	179,8	14,6	20,3	139,6
9,4	7,8	14,0	181,2	9,8	16,9	174,6	14,6	19,7	134,9
13,2	7,8	14,8	189,7	9,8	16,6	169,4	14,6	18,8	128,8
Mezcla 2:1 (Rh:Pd)				Mezcla 5:2 (Rh:Pd)					
[d] _{Pd} [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R			
5,6	19,4	23,4	121,0	24,3	24,9	102,3			
7,5	19,4	22,3	115,1	24,3	26,1	107,3			
8,1	19,4	21,0	108,2	24,3	22,8	94,0			
9,4	19,4	18,6	95,9	24,3	22,2	91,5			
13,2	19,4	19,4	100,0	24,3	21,0	86,4			

[d]_i= Concentración del divisor con i= Pd, Rh; [M]_i= Concentración de metal adicionado o recuperado con i= A y R, respectivamente, con M= Rh y Pd; %_R= porcentaje de recuperación.

(ii) Determinación de paladio y rodio en matrices reales enriquecidas

El método desarrollado se aplicó en muestras de polvo de carretera recolectadas y digeridas siguiendo el procedimiento propuesto en la parte experimental. Además, estas fueron enriquecidas con platino, paladio y rodio, con concentraciones de $2,6 \times 10^{-6}$ M, $4,7 \times 10^{-6}$ M y $4,9 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. La concentración de ambos metales en las muestra sin enriquecer fue inferior al LD.

La Tabla 19 presenta los porcentajes de recuperación para rodio y paladio con el que fueron enriquecidas las muestras.

Tabla 19: Porcentajes de recuperación para rodio y paladio.

$[d]_{Rh}$ [$\times 10^{-7}$ M]	$[Pd]_A$ [$\times 10^{-6}$ M]	$[Pd]_R$ [$\times 10^{-6}$ M]	% _R
5,8	4,7	5,3	112,8
9,7	4,7	4,6	97,2
$[d]_{Pd}$ [$\times 10^{-7}$ M]	$[Rh]_A$ [$\times 10^{-6}$ M]	$[Rh]_R$ [$\times 10^{-6}$ M]	% _R
5,6	4,9	2,76	56,3

$[d]_i$ = Concentración del divisor con i = Pd, Rh; $[M]_i$ = Concentración de metal adicionado o recuperado con i = A y R, respectivamente, con M = Rh y Pd; %_R= porcentaje de recuperación.

3.8.3. Discusión y proyecciones analíticas

En la Tabla 17 se resumen los resultados para la validación de los métodos desarrollados, en la parte (a) los porcentajes de recuperación para paladio son todos cercanos a 100%, tanto para todas relaciones de metales utilizadas, como para todas las concentraciones de divisor. En la parte (b) los porcentajes de recuperación para rodio, solo en la relación 2:1, para la concentración de divisor $8,1 \times 10^{-7} \text{M}$, dio cercano a 100%.

Como se aprecia en la Tabla 18 (a) conforme en la relación Pd:Rh aumenta la concentración de Pd, es evidente el aumento en los porcentajes de recuperación, siendo la mejor la relación 5:2 con resultados entre 88,1-102,6 %. Estos resultados se hacen mas homogéneos con respecto a la concentración del divisor, desde la relación 3:2 hasta la 5:2 (Pd:Rh). Entonces se selecciono $11,6 \times 10^{-7} \text{M}$ como la concentración de divisor optima para tal determinación ($\%_{\text{R}}=102,6$). De la parte (b) de la Tabla 18, para las mezclas menores a 2:1 (Rh:Pd) los porcentajes de recuperación están por sobre el 100% para todas las concentraciones de divisor, en cambio para 2:1 solo los tres últimos valores de concentraciones de divisor son muy cercanos a 100% de recuperación de rodio, es decir en esta relación la concentración de divisor es bastante importante. Para 5:2 las tres primeras concentraciones de divisor dan resultados aceptables de porcentajes de recuperación para rodio, aquí el efecto producido por la concentración de divisor se ve disminuido por la mayor concentración de Pd, ocurriendo lo mismo con su contraparte.

Entonces para mezclas Pd/Rh, para obtener un porcentaje de recuperación aceptable en la determinación de paladio, el rango de concentraciones de divisor seleccionado fue entre $5,8 \times 10^{-7}$ M y $9,7 \times 10^{-7}$ M, para matrices con relaciones Pd:Rh de 2:1 y 5:2. En tanto que para obtener resultados similares en la determinación de rodio, las relaciones Pd:Rh seleccionadas son dos, 2:1 con concentraciones de divisor de $8,1 \times 10^{-7}$ M, $9,4 \times 10^{-7}$ M y $13,2 \times 10^{-7}$ M; y 5:2 con $5,6 \times 10^{-7}$ M, $7,5 \times 10^{-7}$ M y $8,1 \times 10^{-7}$ M.

Los divisores seleccionados se aplicaron en la determinación de paladio y rodio en muestras reales enriquecidas, los resultados aparecen en la Tabla 19, obteniéndose buenos porcentajes de recuperación para paladio, sin embargo para rodio no fueron superiores a 60 %.

Las diferencias en los porcentajes de recuperación entre paladio y rodio (Tablas 18 (a) y (b) y 19), implican diferencias en los equilibrios de formación de ambos complejos, lo que se traduce en bajos porcentajes de recuperación obtenidos para el equilibrio más desfavorable.

3.9. Determinación de rodio en presencia de platino en fase líquida

3.9.1. Validación de los métodos analíticos cuantitativos para la determinación de rodio en muestras de agua certificada enriquecida

El método fue validado con una muestra de agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals", su contenido fue descrito en la Tabla 15.

Los resultados para la determinación de rodio se muestran en la Tabla 20 (a) y (b).

Tabla 20 : Validación con una muestra de agua certificada "High Purity Material of Reference of Drinking Water Tracemetals" enriquecida con platino y rodio.

Mezcla 3:2 (Rh:Pt)				Mezcla 1:1 (Rh:Pt)		
$[d]_{Pt}$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R	$[Rh]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R
15,4	9,7	3,3	335,2	14,6	34,9	239,3
25,6	9,7	2,4	243,0	14,6	25,7	175,8
35,7	9,7	3,6	37,1	14,6	4,5	30,9
40,9	9,7	11,8	120,8	14,6	13,5	92,3

Mezcla 5:6 (Rh:Pt)			
$[d]_{Pt}$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_A$ [x10 ⁻⁷ M]	$[Rh]_R$ [x10 ⁻⁷ M]	% _R
15,4	19,4	16,5	85,2
25,6	19,4	17,6	90,8
35,7	19,4	19,4	99,9
40,9	19,4	12,8	66,1

$[d]_{Pt}$ = Concentración del divisor Pt; $[Rh]_i$ = Concentración de metal adicionado o recuperado con $i=A$ y R , respectivamente; %_R = porcentaje de recuperación.

3.9.2. Aplicación de los métodos para la determinación de rodio en presencia de platino

(i) Determinación de rodio en mezclas de metales en muestras sintéticas

El estudio de estabilidad para el complejo de platino, demostró que su sensibilidad es baja, por lo que necesita de altas concentraciones de platino para su formación, entonces su determinación en presencia de rodio quedo fuera del rango de trabajo utilizado, dando como resultado porcentajes de recuperación ($\%_R$) muy superiores al 100% .

En cambio, la determinación de rodio en presencia de platino es posible, la Figura 37 (a) y (b) muestra las razones espectrales para diferentes soluciones estándar de rodio (espectro dividido por una solución de platino $5,8 \times 10^{-7}$ M y sus primeras derivadas respectivamente).

Las amplitudes de la primera derivada (UD) están dadas a λ donde son proporcionales a la concentración de platino. La concentración de divisor ([d]) rodio fue variada en un rango $15,3 \times 10^{-7}$ y $46,1 \times 10^{-7}$ M.

La Tabla 21 presenta los porcentajes de recuperación para rodio.

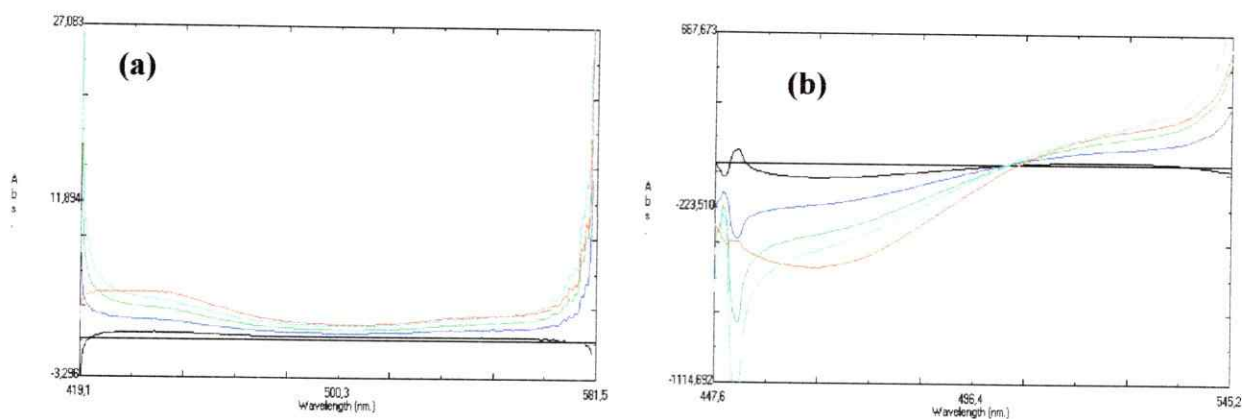


Figura 37: (a) Relación Espectral. (b) Primera derivada. Para diferentes concentraciones de rodio, cuando la concentración de divisor ([d]) platino fue $4,1 \times 10^{-6}$ M: (negro) $3,9 \times 10^{-7}$ M, (azul) $5,83 \times 10^{-7}$ M, (verde) $7,8 \times 10^{-7}$ M, (celeste) $9,7 \times 10^{-7}$ M y (rojo) $1,5 \times 10^{-6}$ M.

Tabla 21: Porcentajes de recuperación e influencia de la concentración del divisor ([d]) en la determinación de rodio.

Mezcla 2:1 (Rh:Pt)				Mezcla 3:2 (Rh:Pt)			Mezcla 1:1 (Rh:Pt)		
[d] _{Pt} [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R
15,4	7,8	13,3	179,1	9,72	16,5	170,0	14,6	22,0	150,8
25,6	7,8	12,5	160,7	9,72	19,8	204,1	14,6	26,1	175,6
35,7	7,8	15,7	202,3	9,72	28,2	29,2	14,6	35,9	245,7
40,9	7,8	8,5	109,3	9,72	10,3	106,0	14,6	15,3	104,2
46,1	7,8	16,2	207,7	9,72	24,6	253,1	14,6	31,8	217,8
Mezcla 5:6 (Rh:Pt)									
[d] _{Pt} [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _A [x10 ⁻⁷ M]	[Rh] _R [x10 ⁻⁷ M]	% _R						
15,4	19,4	25,6	132,2						
25,6	19,4	26,0	134,4						
35,7	19,4	44,9	231,7						
40,9	19,4	18,9	97,8						
46,1	19,4	37,4	192,8						

[d]_{Pt}= Concentración del divisor Pt; [Rh]_i= Concentración de metal adicionado o recuperado con i=A y R, respectivamente; %_R= porcentaje de recuperación

El método desarrollado se aplicó en muestras de polvo de carretera, fueron recolectadas y digeridas siguiendo el procedimiento propuesto en la parte experimental. Además fueron enriquecidas con platino, paladio y rodio, por lo que sus concentraciones fueron de $2,6 \times 10^{-6}$ M, $4,7 \times 10^{-6}$ M y $4,9 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. La determinación de ambos metales en las muestra sin enriquecer fue inferior al LD. La Tabla 22 presenta los porcentajes de recuperación para rodio.

Tabla 22: Porcentajes de recuperación para rodio

$[d]_{Pt}$ [$\times 10^{-6}M$]	$[Rh]_A$ [$\times 10^{-6}M$]	$[Rh]_R$ [$\times 10^{-6}M$]	% _R
2,56	4,9	1,94	40,0

$[d]_{Pt}$ = concentración del divisor Pt; $[Rh]_i$ = Concentración de metal adicionado o recuperado con $i=A$ y R , respectivamente; %_R= porcentaje de recuperación.

3.9.3. Discusión y proyecciones analíticas

Los resultados de la Tabla 20 para la recuperación de rodio indican que la relación 5:2 presenta el mas amplio rango de concentraciones de divisor con porcentajes de recuperación cercanos al 100%. De la Tabla 21 podemos destacar que para todas las relaciones Rh:Pt propuestas la concentración de divisor $40,9 \times 10^{-7}$ M da resultados aceptables de porcentaje de recuperación de rodio en mezclas de Pt/Rh, por lo que la determinación de rodio en este tipo de matriz puede ser lograda con eficacia en un amplio rango de relaciones Pt/Rh, y demuestra que en este rango de concentraciones no es influenciada por la cantidad de platino presente.

Esto se evidencia en la Tabla 21 donde los porcentajes de recuperación para rodio están en un rango entre 109,3 % y 97.8 %.

En las muestras reales enriquecidas (Tabla 22) se obtuvo bajos porcentajes de recuperación para rodio, lo que puede ser atribuido al efecto de la matriz y al del proceso de digestión.

Manteniendo fijas las variables y aplicando los métodos para la determinación de rodio y paladio, en proporciones que estén entre las que se presentan en muestras ambientales del mismo tipo, los métodos resultan ser robustos.

3.10. Formación y retención de los complejos de los MsGP con 2,6-TADAP sobre DOWEX 50WX2-100 en fase sólida, y sus proyecciones analíticas

Debido a que al incorporar una etapa de preconcentración en fase sólida previa a la medición instrumental se logra aumentar la sensibilidad, se opta por esta vía. Sin embargo, las condiciones extremas de formación de los complejos en medios fuertemente ácidos destruye resinas comunes, por lo que fue necesario optimizar el medio adecuado para formar y retener los complejos sin alterar la masa de resina.

Para evaluar la factibilidad de preconcentración se realizaron estudios con platino (IV), paladio (II) y rodio (III), utilizando las condiciones optimizadas en la etapa de fase líquida (Temperatura de reacción 90°C y 7,5 mL de ácido perclórico 70%), iniciando la búsqueda de las condiciones óptimas para las variables de la etapa de preconcentración: tiempo de agitación (t_A), masa de resina (m_r) y volumen final de dilución (V_F).

En primera instancia en forma individual, se realizaron estudios sobre la retención de 2,6-TADAP en resina de tipo DOWEX 5WX2-100, en función del tiempo de agitación (t_A), masa de resina (m_r) y volumen de final de dilución (V_F). Para luego proseguir con ensayos similares para los complejos de platino (IV), paladio (II) y rodio (III), respectivamente.

El estudio en fase sólida se dividirá en dos etapas:

1. Formación del complejo en fase líquida y retención en resina en una etapa.
2. Formación del complejo en un sensor-resina-ligante.

3.10.1. Optimización de las variables involucradas en la retención de 2,6-TADAP sobre DOWEX50WX2-100, utilizado como blanco de reactivo

(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia de la retención del ligante sobre la resina en función al tiempo de agitación. El tiempo de retención del ligante en resina varió entre 5 y 50 min. La Figura 38 muestra la dependencia de la retención de ligante sobre resina, con respecto al tiempo de agitación, se observa que a 15 min la absorbancia es máxima, a tiempos mayores se produce desorción de ligante. De acuerdo a la conducta espectral, es posible establecer que el ligante retenido es 2,6-TADAP.

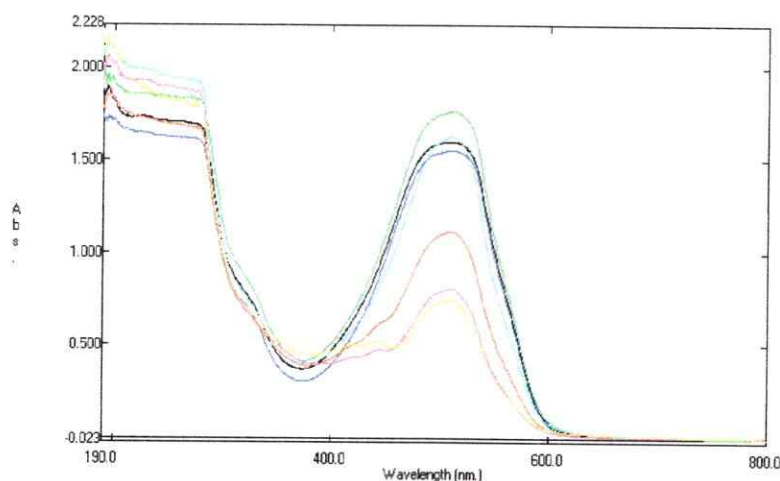


Figura 38: Espectros de 2,6-TADAP a diferentes de tiempos de agitación, (negro) 5 min, (azul) 10 min, (verde) 15min, (celeste) 20 min, (rojo) 30 min, (fucsia) 40 min y (amarillo) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, dilución a 250 mL, masa de resina 250 mg y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M.

(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia de la retención del ligante en la resina con respecto a la masa de ésta, en un rango entre 100 y 250 mg. En la Figura 39 se puede observar que la retención de ligante no es mayormente afectada por la masa de resina, lo que se refleja en los espectros de absorción.

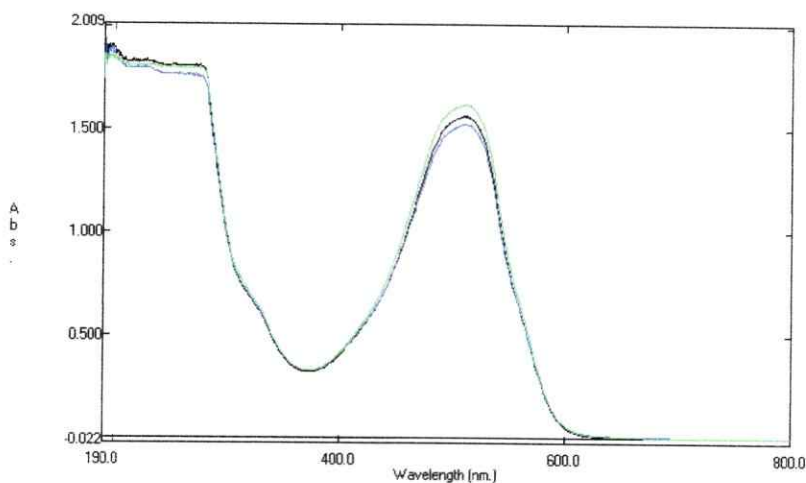


Figura 39: Espectros de 2,6-TADAP con diferentes masas de resina: (negro) 100 mg, (azul) 150 mg y (verde) 250 mg. Condiciones de reacción: tiempo de agitación 15 min, temperatura de reacción 90°C, dilución 1000 mL y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M.

(iii) Efecto del volumen de final de dilución sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia de la retención del ligante en la resina con respecto al volumen final de dilución, en un rango entre 200 mL y 1000 mL.

En la Figura 40 se refleja la dependencia de la retención con respecto al volumen de dilución en los espectros de absorción.

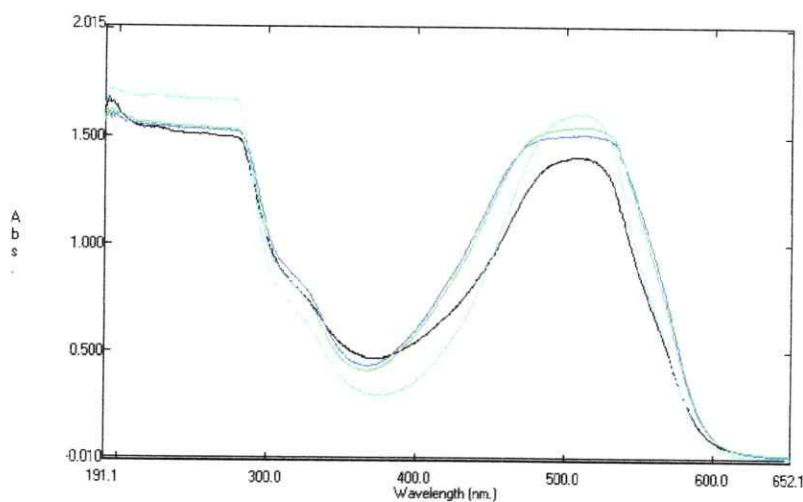


Figura 40: Espectros de 2,6-TADAP con diferentes volúmenes finales, (negro) 200 mL, (azul) 400 mL, (verde) 600 mL, y (celeste) 1000 mL. Condiciones de reacción: tiempo de agitación 15 min, temperatura 90°C, masa de resina 250 mg y concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M.

Del estudio de tiempo de agitación sobre la retención del ligante (Figura 38), tenemos valores de tiempo entre 5 min y 20 min con mayor retención de 2,6-TADAP. A partir de 30 min los fenómenos de desorción predominan sobre los de sorción, provocando que las señales correspondientes a tiempos entre 30 min y 50 min sean más pequeñas. Se seleccionó 15 min como tiempo de agitación donde la absorbancia es mayor.

En la Figura 39 se observa el efecto de la variación de la masa de resina sobre la retención de ligante, el fenómeno de retención no es afectado mayormente por la variación de la masa de resina, reflejado en los espectros de absorción, lo cual puede ser atribuido a que, la resina tiene suficiente capacidad para retener al ligante que no ha alcanzado su saturación.

En el estudio de volumen, Figura 40, se observa el efecto del volumen final de dilución sobre la retención del ligante en la resina, que se hace notorio a partir de 400 mL reflejándose en los respectivos espectros de absorción. La diferencia entre ellas es mínima, ya que la preconcentración ha alcanzado la constancia.

Bajo las condiciones de trabajo el 2,6-TADAP, se mantiene inalterable estructuralmente, lo que es demostrado por su comportamiento espectral, ya que presenta la banda centrada a 500nm, similar a la fase líquida.

3.10.2. Optimización de las variables involucradas en la formación y retención de los complejos de los MsGP con 2,6-TADAP sobre DOWEX50WX2-100

Todos los estudios fueron realizados leyendo las señales espectrales de los complejos contra sus respectivos blancos de reactivos-resina.

3.10.2.1. Complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP

(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia del tiempo de agitación, en un rango entre 5 y 50 min, sobre la retención del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP en resina. En la Figura 41 se observa la dependencia de la retención del complejo con respecto al tiempo de agitación, a partir de 15 min la absorbancia es mayor con relación a otros valores.

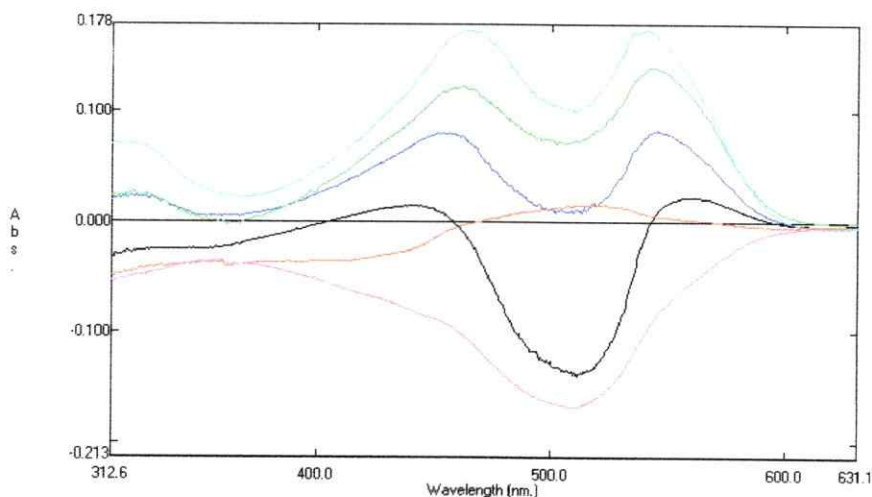


Figura 41: Espectros del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP a diferentes tiempos de agitación: (negro) 5 min, (azul) 10 min, (celeste) 15 min, (verde) 20 min, (rojo) 30 min, y (fucsia) 40 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración de platino $3,1 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%.

(ii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral

Se realizó un estudio de la dependencia de la retención del complejo platino (IV)-2,6-TADAP, en la resina con respecto al volumen final, la variación del volumen final se realizó en un rango entre 200 mL y 1000 mL. En la Figura 42 se observa que a mayores volúmenes se desfavorecen la formación y retención del complejo.

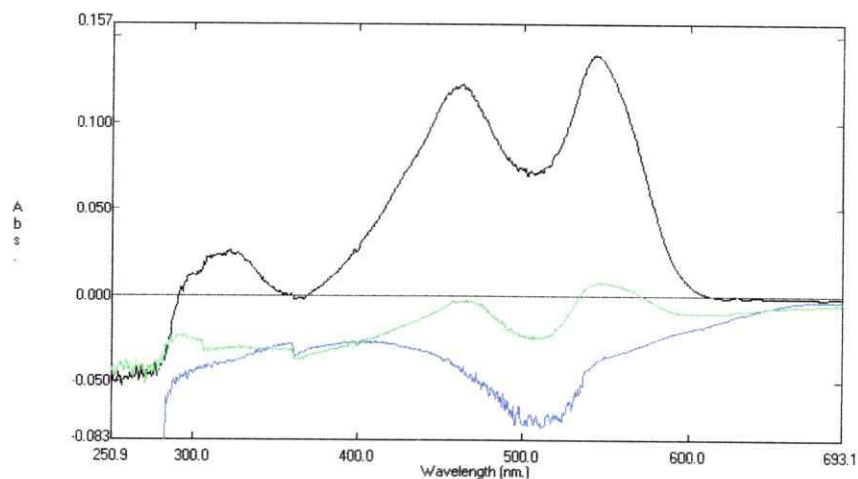


Figura 42: Espectros del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP con variación del volumen final: (negro) 200 mL, (verde) 250 mL y (azul) 1000 mL. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL de ácido perclórico 70%.

En la Figura 41 se observa la dependencia de la retención del complejo platino(IV)-2,6-TADAP, con respecto al tiempo de agitación. A mayor tiempo de agitación la retención del complejo se favorece, sin embargo, sobre 20 min la absorbancia disminuye, debido a la acción de los fenómenos de desorción, tanto del ligante como del complejo. Los mayores valores de absorbancia se presentan entre 5 min y 20 min y se seleccionó 15 min.

En la Figura 42 se observa la dependencia de la retención del ligante sobre la resina, con respecto al volumen final. De acuerdo a los espectros de absorción, se observa que a 200 mL la absorbancia es mayor y la preconcentración es más eficiente. A volúmenes mayores habría una disminución de la eficiencia de la preconcentración, debido al desplazamiento hacia los reactantes del equilibrio de formación del complejo por la baja probabilidad de choques para la formación y retención del complejo, lo que se traduce en baja sensibilidad.

3.10.2.2. Complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP

(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia del tiempo de agitación, en un rango entre 10 y 50 min, sobre la retención del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP en la resina. En la Figura 43 se observa la dependencia del tiempo de agitación sobre la retención de complejo de paladio (II), encontrándose que a 15 min la absorbancia es mayor en relación a otros valores.

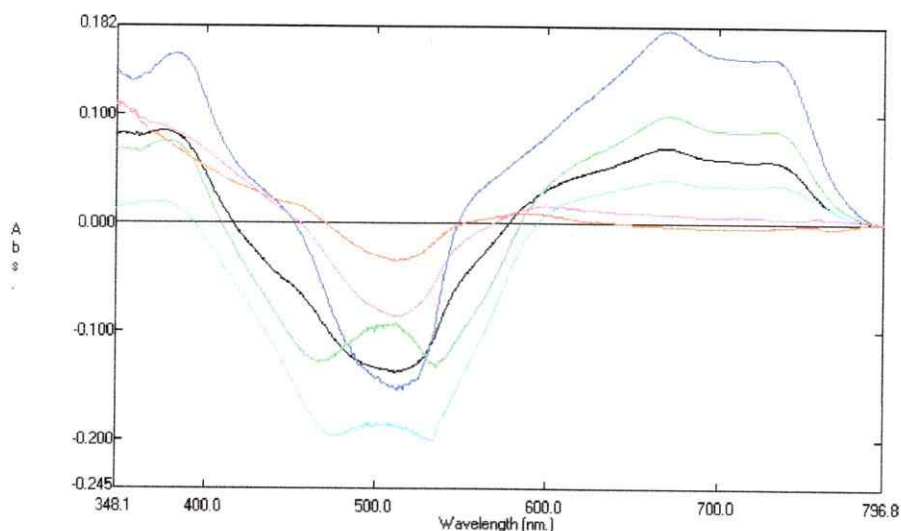


Figura 43: Espectros del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP a diferentes de tiempos de agitación: (negro) 10 min, (azul) 15 min, (verde) 20 min, (celeste) 30 min, (rojo) 40 min, y (fucsia) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,252 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración paladio $5,6 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%.

(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia de la masa de resina, en un rango entre 100 y 250 mg, sobre la formación y retención del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP sobre la fase sólida. En la Figura 44 los espectros de absorción en la zona atribuida al complejo de paladio son muy similares, por lo que no se observa un efecto de la masa de resina sobre la retención de los complejos.

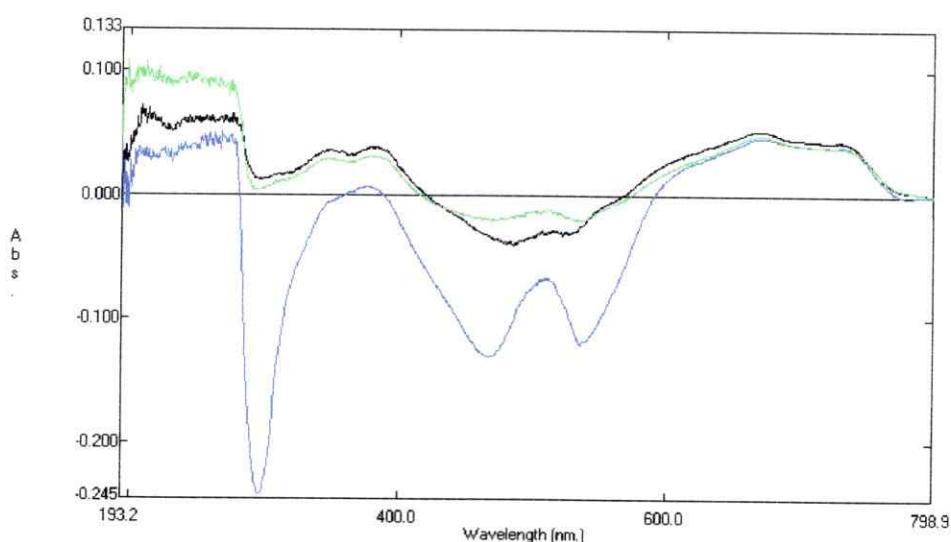


Figura 44: Espectros del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP a diferentes masas de resina: (negro) 100 mg, (azul) 150 mg y (verde) 250 mg. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, concentración de 2,6-TADAP $1,252 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min, 7,5 mL ácido perclórico 70%, dilución 1000 mL y concentración de paladio $1,4 \times 10^{-7}$ M.

(iii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral

Se estudió la dependencia del volumen final de dilución, en un rango entre 200 mL y 1000 mL, sobre la formación y retención del complejo paladio (IV)-2,6-TADAP, en la resina. En la Figura 45 se observa la dependencia de la retención con respecto al volumen final de dilución, en los espectros de absorción se nota claramente a 200 mL que la absorbancia es mayor en relación a otros valores.

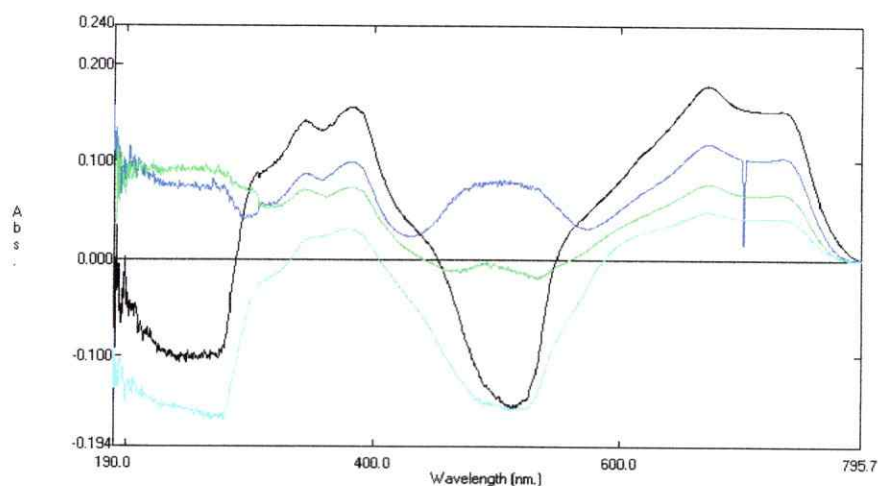


Figura 45: Espectros del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP con variación volumen final de dilución: (negro) 200 mL, (azul) 250 mL, (verde) 490 mL, (celeste) 600 mL y (rojo) 1000 mL. Condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,2 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL ácido perclórico 70%.

En la Figura 43 se observa la influencia del tiempo de agitación sobre la formación y retención del complejo de paladio (II). A partir de 20 min comienza la desorción del complejo, a 15 min corresponde al valor de tiempo de agitación donde la absorbancia es mayor. Esto se evidencia en la conducta espectral.

En la Figura 44 los espectros de absorción, son muy similares, no muestran una diferencia evidente de la retención de los complejos en resina, por lo que esta variable no es determinante en la retención del complejo, atribuible a la capacidad de retención de la resina.

En la Figura 45 se observa la dependencia de la retención del complejo paladio (IV)-2,6-TADAP, con respecto al volumen de final de dilución, en los espectros de absorción se observa que a 200 mL la absorbancia es mayor, debido a la fuerza de la formación del complejo, lo que se traduce en alta sensibilidad.

Bajo las condiciones de trabajo empleadas la formación de 2,6-DAPEMA a partir de la descomposición ácida de 2,6-TADAP, no es llevada a cabo.

3.10.2.3. Complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP

(i) Efecto del tiempo de agitación sobre la conducta espectral

Se investigó la dependencia de la retención del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP con respecto al tiempo de agitación, en un rango de tiempo entre 5 y 50 min. En la Figura 46 se observa la dependencia de la retención con respecto al tiempo de agitación, los resultados no fueron claros ni representativos, al parecer no existe una tendencia definida.

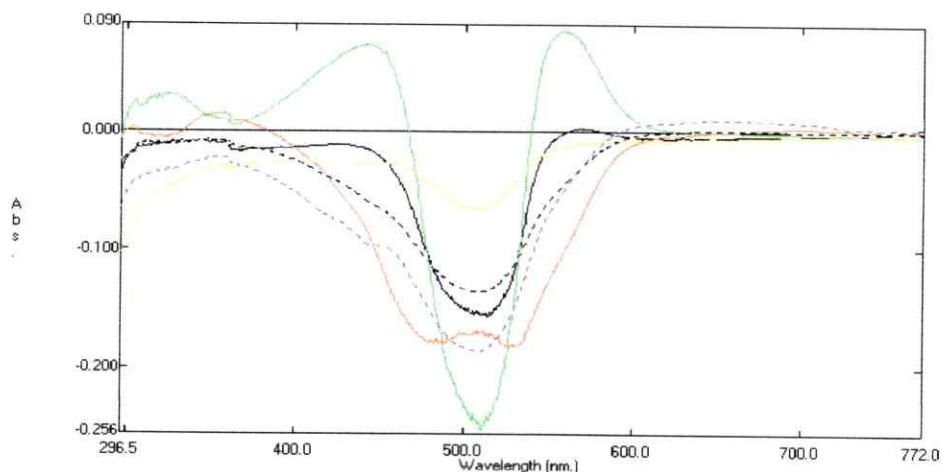


Figura 46: Espectros del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP utilizando diferentes tiempos de agitación: (negro) 5 min, (verde) 10 min, (rojo) 20 min., (amarillo) 30 min., (negro segmentado) 40 min, y (azul segmentado) 50 min. Condiciones de reacción: temperatura de 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, dilución 250 mL, concentración de rodio $5,6 \times 10^{-7}$ M y 7,5 mL de ácido perclórico 70%.

(ii) Efecto de la masa de resina sobre la conducta espectral

Se investigó la dependencia de la retención del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP con respecto a la masa de la fase sólida, en un rango entre 100 y 250 mg. En la Figura 47 los espectros de absorción sólo muestran los resultados para dos valores de masas distintas de resina, ya que, el estudio para el resto de las masas no fue representativo, ni concuerda con las señales obtenidas.

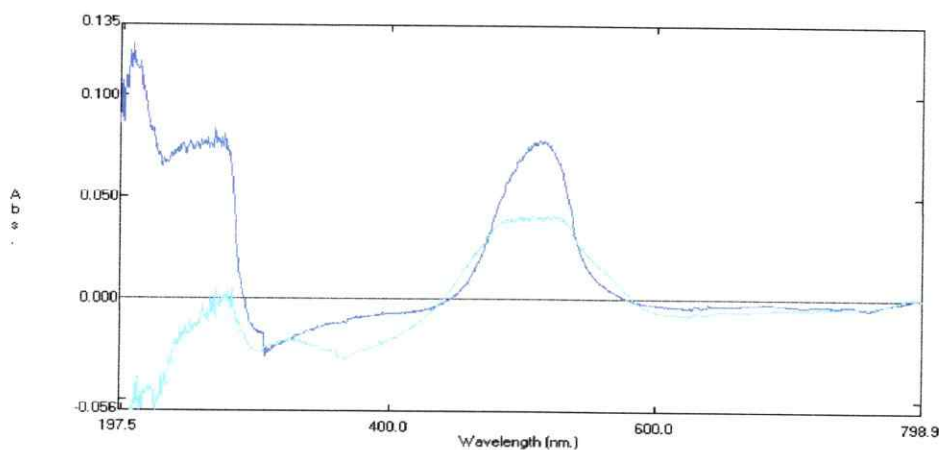


Figura 47: Espectros del complejo de rodio(III) -2,6-TADAP utilizando diferentes masas de resina: (azul) 250 mg, (celeste) 150 mg. Condiciones de reacción: temperatura de 90°C, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min, 7,5 mL ácido perclórico 70%, dilución 1000 mL y concentración de rodio $1,4 \times 10^{-7}$ M.

(iii) Efecto del volumen final de dilución sobre la conducta espectral

Se investigó la dependencia de la retención del complejo rodio (III)-2,6-TADAP, con respecto al volumen final de dilución, en un rango de entre 200 mL y 1000 mL. En la Figura 48 no se observa dependencia de la retención del complejo de rodio, con respecto al volumen de final de dilución, a este nivel de concentración.

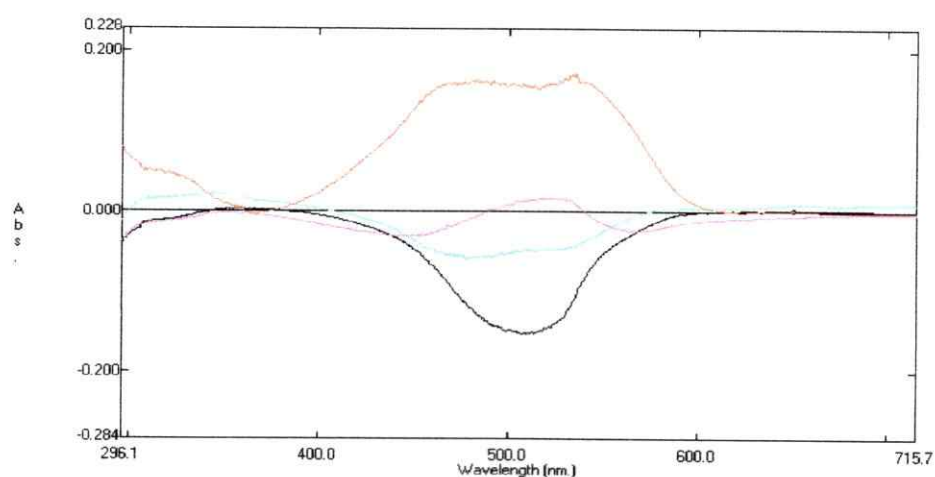


Figura 48: Espectros del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP utilizando diferentes valores de volumen final de dilución: (rojo) 200 mL, (celeste) 400 mL, (fucsia) 600 mL y (negro) 1000 mL, con condiciones de reacción: temperatura 90°C, masa de resina 250 mg, concentración de 2,6-TADAP $1,3 \times 10^{-4}$ M, tiempo de agitación 15 min y 7,5 mL ácido perclórico 70%.

El estudio de la dependencia de la retención del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP con respecto al tiempo de agitación, es observado en la Figura 46, donde se evidencia la dependencia de la retención con respecto al tiempo de agitación, el estudio para el rodio no fue claro ni representativo, no existe una tendencia definida.

La Figura 47 muestra la dependencia de la retención del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP con respecto a la masa de la fase sólida, los espectros de absorción sólo muestran los resultados para dos valores de masa distintas de resina ya que el estudio para el resto de las masas no fue representativo ni concuerda con las señales obtenidas.

En la Figura 48, se observa la dependencia de la retención del complejo rodio (III)-2,6-TADAP, con respecto al volumen final de dilución, en los espectros de absorción obtenidos no se observa claramente en este rango de concentración el valor óptimo para la señal del complejo de rodio.

Bajo las condiciones de trabajo empleadas la formación de 2,6-DAPEMA a partir de la descomposición ácida de 2,6-TADAP, no es llevada a cabo

Las condiciones de acidez no fueron recreadas para mantener integra la mayor cantidad de resina, cuyas propiedades son las siguientes: 2% de entrecruzamiento, matriz de gel, tamaño de red 50-100 μm , forma iónica H^+ , 74-82 % de humedad, pH de trabajo 0-14, temperatura máxima de operación 150°C y capacidad de intercambio 4,8 meq/g.

Los resultados anteriores demuestran que esta no es la vía más adecuada para el desarrollo de un método analítico, motivo por el cual se estudio tanto la formación de una fase sólida de sensor-resina, como el proceso de retención sobre ella.

3.11. Formación de los complejos MsGP-2,6-TADAP en un sensor-resina, 2,6-TADAP-DOWEX 50WX2-100 como fase sólida

3.11.1. Estudio de los efectos de las variables de retención involucradas en la formación del sensor-resina

El sensor 2,6-TADAP-DOWEX 50 WX2-100 (sensor-resina) fue preparado reteniendo el ligante en una masa determinada de resina de intercambio catiónico para posteriormente, filtrar y secar la fase sólida resultante. Con dicha fase sólida, conteniendo al ligante, se llevo a cabo el estudio de la formación de los complejos con paladio, platino y rodio. Primero, se realizó la optimización de la concentración del ligante y del tiempo de agitación en la formación del sensor. Estos espectros fueron leídos contra aire.

(i) Efecto de la concentración de 2,6-TADAP en la formación del sensor-resina

Se estudio el efecto de la concentración de ligante sobre la formación de sensor-resina, en un rango de concentración de ligante entre $2,1 \times 10^{-4}$ M y $8,4 \times 10^{-4}$ M, masa de resina 6,0 g, volumen final de dilución 50 mL y tiempo de agitación de 30 min. El efecto de la concentración del ligante se aprecia en la Figura 49.

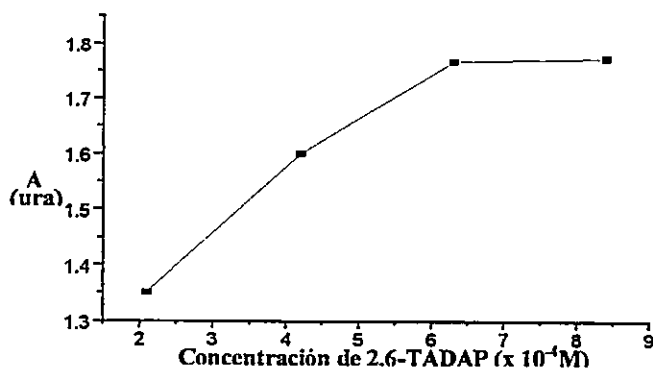


Figura 49:

Efecto de la concentración de ligante en la formación del sensor-resina.

(ii) Efecto del tiempo de agitación en la formación del sensor-resina

Se estudió el efecto del tiempo de agitación sobre la formación de sensor-resina, es decir, sobre la retención de 2,6-TADAP en resina, en un rango entre 10 min y 75 min, con masa de resina 6,0 g, con volumen final de dilución 50 mL y concentración de ligante $8,4 \times 10^{-4}$ M. El efecto del tiempo de agitación sobre la retención del ligante, se observa en la Figura 50.

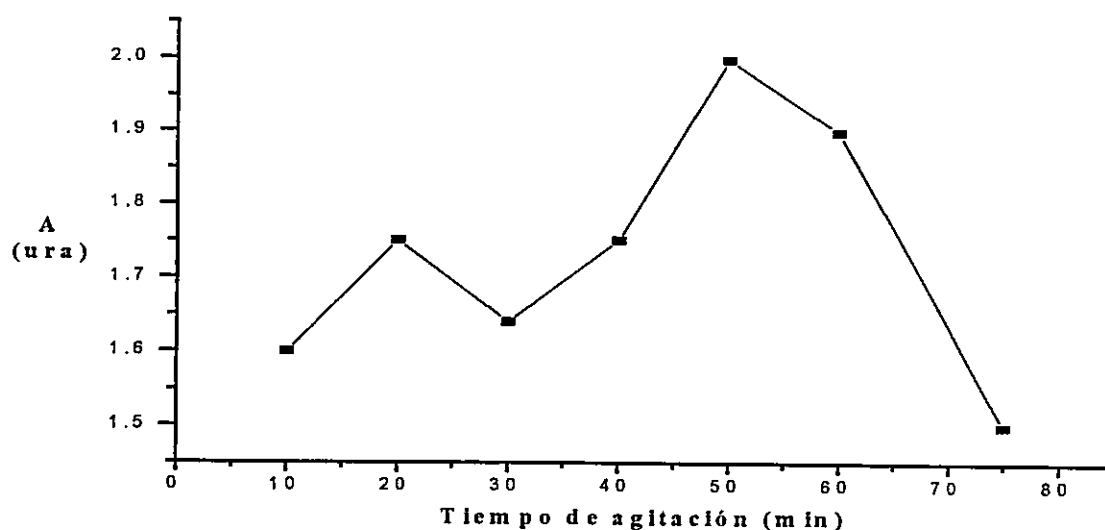


Figura 50: Efecto del tiempo de agitación, en la formación de sensor-resina.

El efecto de la concentración del ligante se aprecia en la Figura 49, los espectros aumentan a medida que se incrementa la concentración de ligante 2,6-TADAP en la formación de sensor-resina, la concentración seleccionada fue $8,4 \times 10^{-4}$ M, para la formación de sensor resina.

El estudio del efecto del tiempo de agitación sobre la formación de sensor-resina, se aprecia en la Figura 50. Conforme aumenta el tiempo de agitación también lo hacen los valores de absorbancia, esto ocurre entre 10 min y 50 min, a partir de este último valor el proceso de desorción se hace más importante. Debido a la saturación de la resina bajo estas condiciones. Se selecciono 50 min como valor de tiempo de agitación, para la formación de sensor resina, bajo tales condiciones se retiene al ligante 2,6-TADAP.

3.11.2. Estudio de los efectos de las variables de preconcentración sobre la retención de los complejos MsGP-2,6-TADAP en el sensor-resina y los respectivos blancos de reactivos

Se utilizó, el sensor-resina preparado a partir de 2,6-TADAP $8,4 \times 10^{-4}$ M y 50 min de tiempo de agitación, para estudiar las variables de preconcentración sobre la retención de los complejos, tiempo de agitación, masa de sensor y volumen final de dilución. Primero se investigó el efecto de las diferentes variables de preconcentración, sobre el ligante y los complejos, las señales fueron leídas contra aire y contra un blanco de reactivo-resina, respectivamente.

3.11.3. Estudio de los efectos de las variables de preconcentración sobre los blancos de reactivos-resina 2,6-TADAP retenido en DOWEX50WX2-100

(i) Efecto del tiempo de agitación

El efecto del tiempo de agitación sobre la señal del sensor-resina fue estudiado en un rango entre 15 min y 60 min, y las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y masa de sensor-resina 50 mg. La Figura 51 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la señal de ligante.

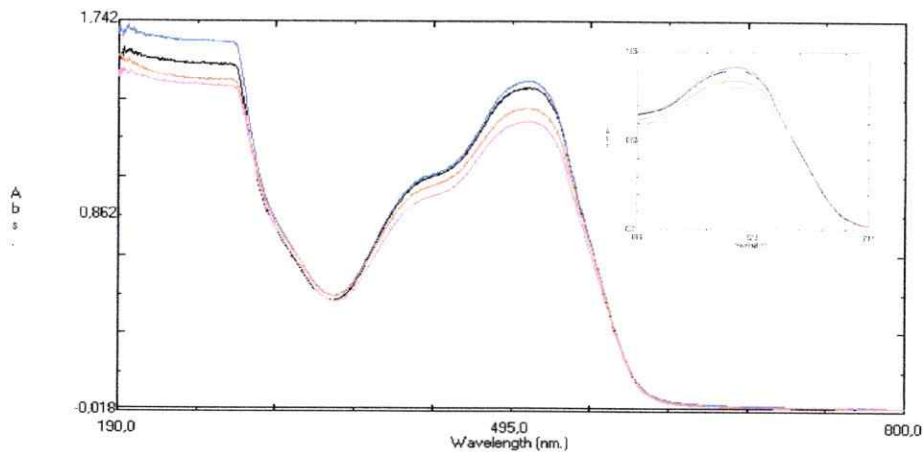


Figura 51: Efecto del tiempo de agitación sobre la señal de sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y 50 mg de sensor-resina.

(ii) Efecto de la masa de sensor-resina

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del blanco de sensor-resina, fue estudiado en un rango entre 50 mg y 250 mg, las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y tiempo de agitación 15 min. La Figura 52 muestra el efecto de la masa del sensor-resina sobre la señal espectral.

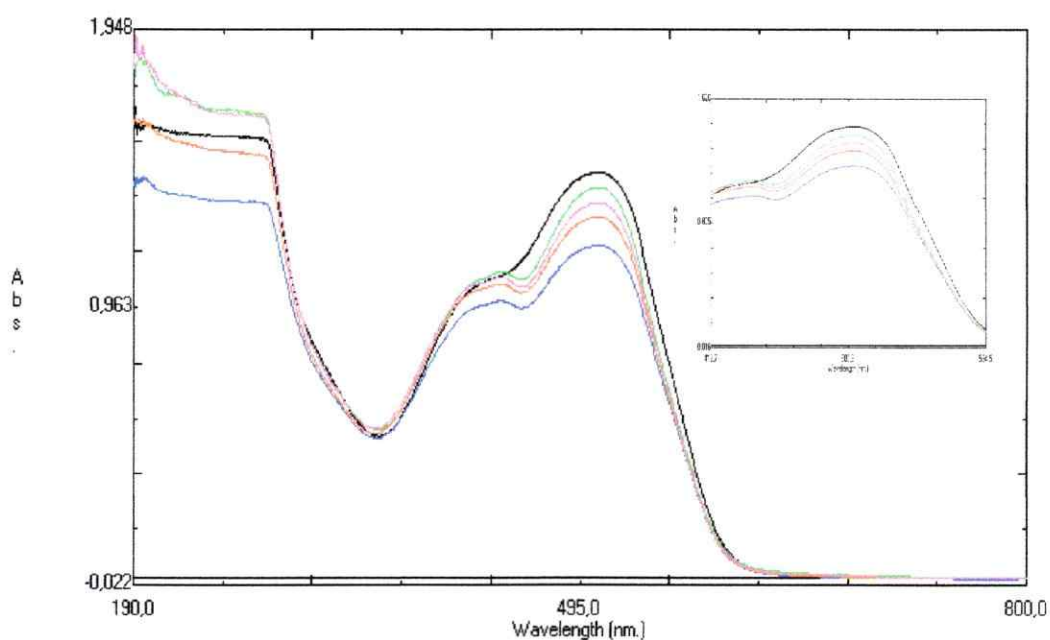


Figura 52: Efecto de la masa de sensor-resina sobre su señal espectral, los valores de masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (azul), 100 mg (rojo), 150 mg (fucsia), 200 mg (verde) y 250 mg (negro), tiempo de agitación 15 min y volumen final 250 mL.

(iii) Efecto del volumen final de dilución

El efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del sensor-resina fue estudiado en un rango entre 250 mL y 1000 mL, las condiciones de trabajo fueron: tiempo de agitación 15 min y 50 mg de sensor-resina. La Figura 53 muestra el efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del sensor-resina.

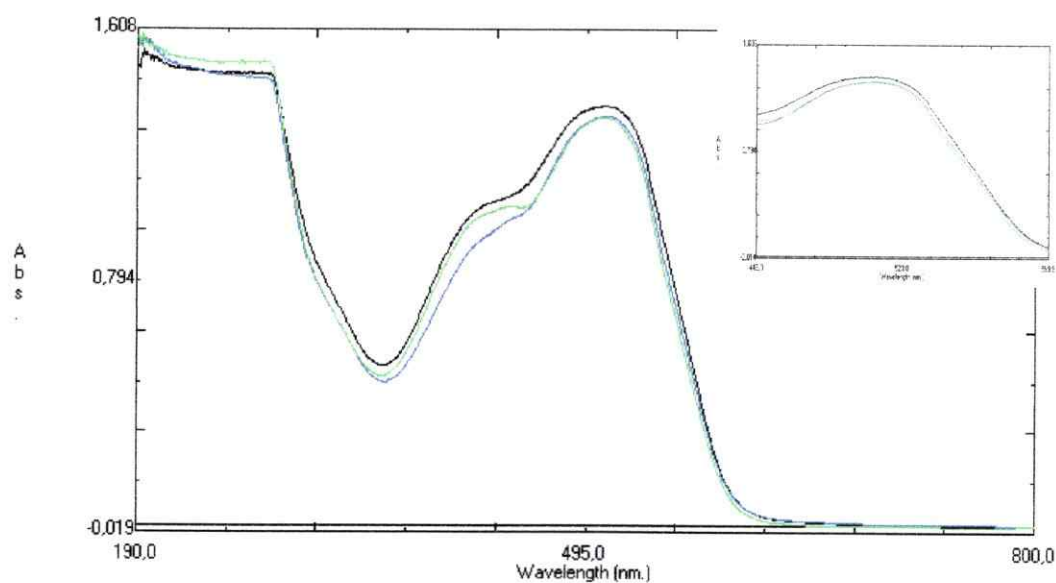


Figura 53: Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del sensor-resina, los valores de volumen de dilución empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL(verde), tiempo de agitación 15 min, 50 mg de masa de sensor-resina.

En la optimización de las variables involucradas en la formación y retención de los complejos de los MsGP con 2,6-TADAP sobre DOWEX 50WX2-100, se consideró que el sistema corresponde al blanco de reactivos enfrentado a las mediciones analíticas, entonces se deben conocer las condiciones en las cuales la señal del blanco no sea alterado, de modo de no influir en el registro de la señal analítica del analito en cuestión.

La Figura 51 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la señal de ligante. Dicho efecto provoca que las señales espectrales entre 15 min y 30 min sean prácticamente constantes. A partir de 45 min los fenómenos de desorción comienzan a ser más efectivos provocando la disminución de la absorbancia de las señales espectrales.

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del blanco, se observa en la Figura 52, ésta revela que la absorción es proporcional a la masa de resina, indicando que no hay procesos de desorción.

La Figura 53 muestra el efecto del volumen final sobre la señal espectral del sensor-resina, esta variable no altera la señal espectral, la cual es adecuada para aumentar la eficiencia de la preconcentración, ya que, permite trabajar con volúmenes mayores.

De acuerdo a estos estudios, queda en evidencia que el adecuado uso de sensor-resina y la necesidad de trabajar en condiciones óptimas, se conjugan para obtener una buena reproducibilidad en la señal del blanco de reactivos.

3.11.4. Formación de los complejos de platino (IV) con 2,6-TADAP en el sensor-resina

(i) Efecto del tiempo de agitación

El efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de platino (IV) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 15 min y 60 min, las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y masa de sensor-resina 50 mg. La Figura 54 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la banda espectral del complejo.

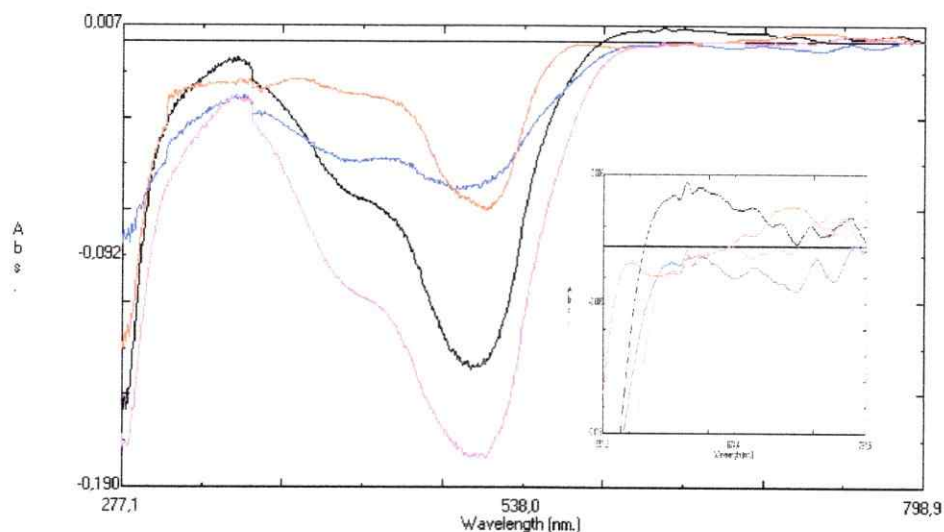


Figura 54: Efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del complejo de platino (IV)-2,6TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.

(ii) Efecto de la masa de sensor-resina

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de platino (IV) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 50 mg y 250 mg, las condiciones de trabajo fueron: volumen final 250 mL y tiempo de agitación 15 min. La Figura 55 muestra el efecto de la masa de sensor-resina en la señal espectral del complejo.

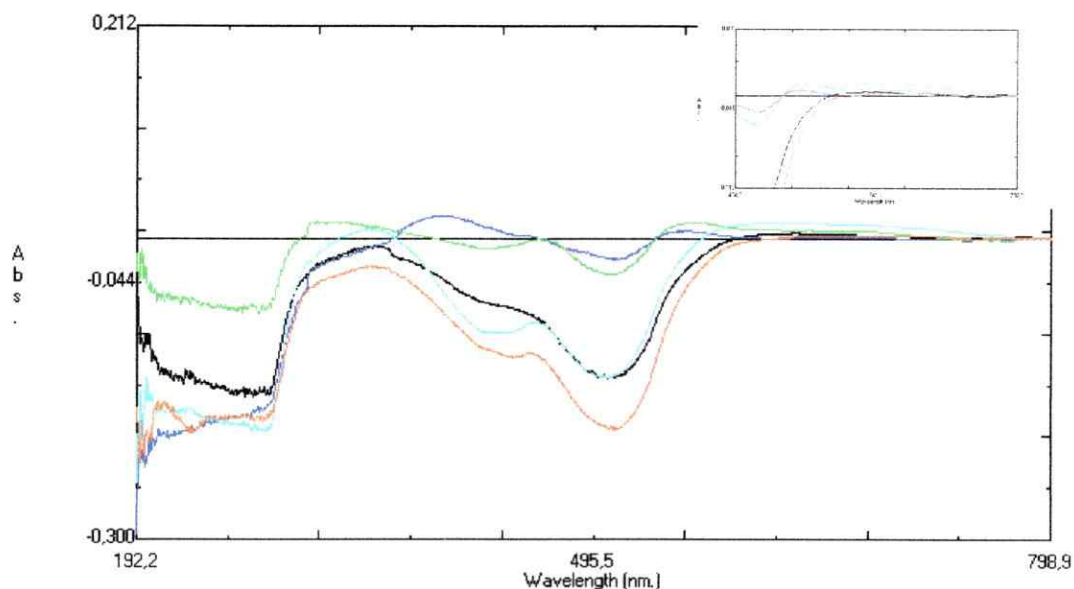


Figura 55: Efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (verde), 100 mg (azul), 150 mg (negro), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.

(iii) Efecto del volumen final de dilución

El efecto del volumen final de dilución sobre la señal del complejo de platino (IV) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 250 mL y 1000 mL, las condiciones de trabajo fueron: masa sensor-resina 50 mg de y tiempo de agitación 15 min. La Figura 56 muestra el efecto del volumen de dilución sobre la señal espectral del complejo.

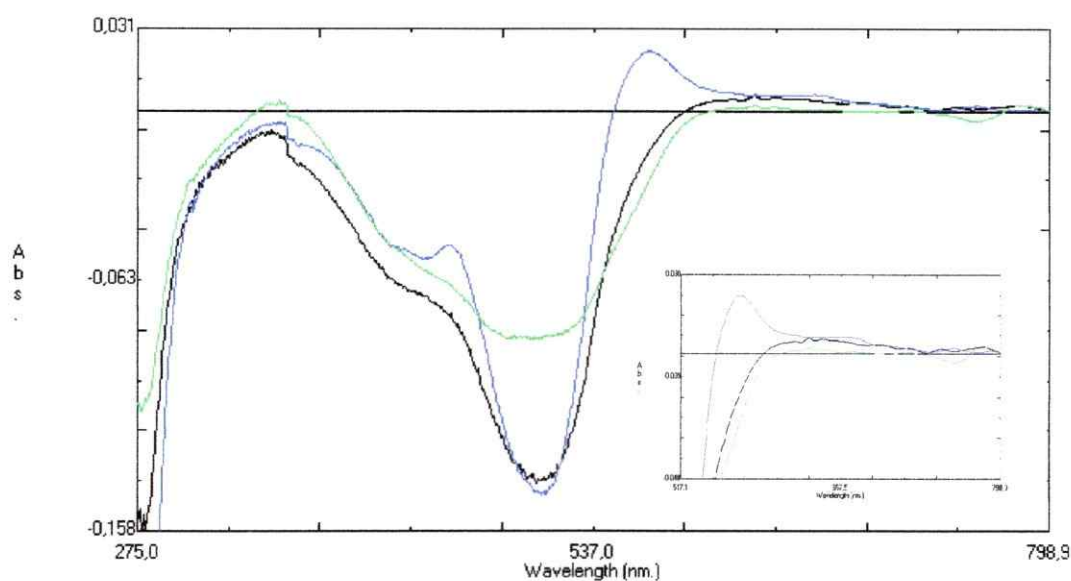


Figura 56: Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de platino (IV)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min y concentración de platino $3,6 \times 10^{-7}$ M.

Se observa en la Figura 54, el efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de platino (IV) con 2,6-TADAP, este muestra que la señal espectral de 15 min presenta la más alta absorbancia, por lo que este valor fue seleccionado.

La Figura 55 muestra el efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del complejo en este rango de concentración, la tendencia no es evidente, lo que es atribuido a la baja sensibilidad de este complejo. Sin embargo, fue seleccionado 50 mg como valor de sensor-resina, para posteriores experimentos.

La Figura 56 muestra el efecto del volumen final de dilución sobre la señal del complejo de platino (IV) con 2,6-TADAP, donde tal efecto evidencia que 500 mL es el volumen final de dilución adecuado para la determinación.

3.11.5. Formación de los complejos de paladio (II) con 2,6-TADAP

(i) Efecto del tiempo de agitación

El efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 15 min y 60 min, las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y masa de sensor-resina 50 mg. La Figura 57 muestra el efecto del tiempo de agitación en la señal del complejo.

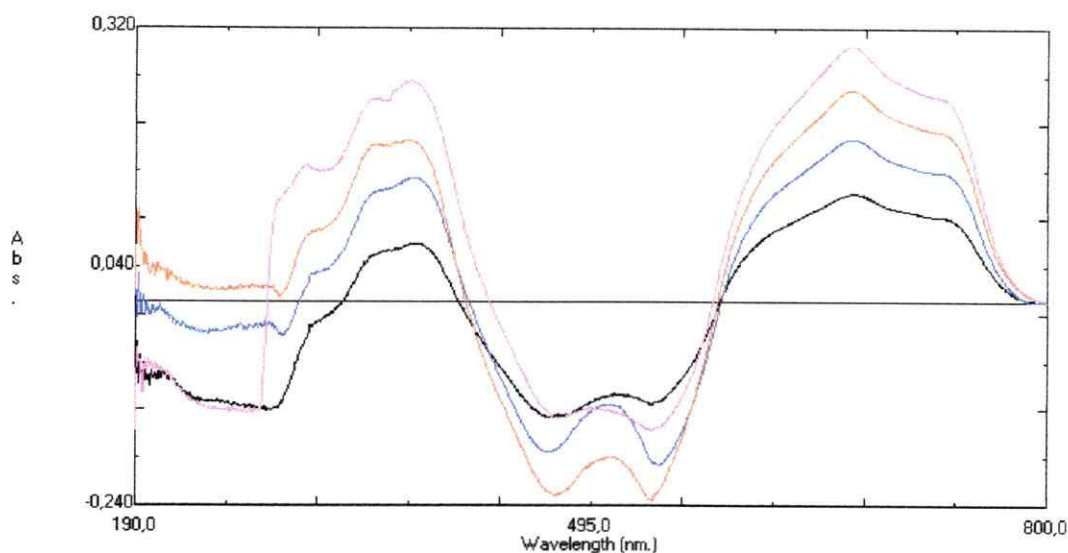


Figura 57: Efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de paladio (II) 2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 mL y concentración de paladio $6,6 \times 10^{-7}$ M.

(ii) Efecto de la masa de sensor-resina

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 50 mg y 250 mg, las condiciones de trabajo fueron: volumen final 250 mL y tiempo de agitación 15 min. La Figura 58 muestra el efecto de la masa de sensor-resina en la señal del complejo.

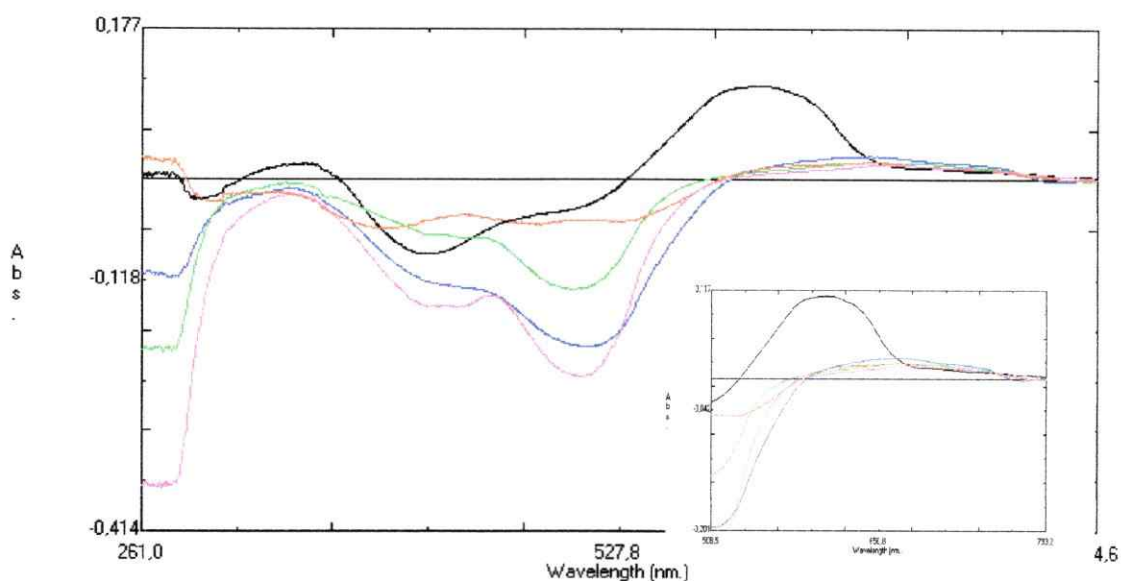


Figura 58: Efecto la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del complejo de paladio (II) 2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (negro), 100 mg (azul), 150 mg (verde), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de paladio $6,6 \times 10^{-7}$ M.

(iii) Efecto del volumen final de dilución

El efecto del volumen final de dilución sobre la señal del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 250 mL y 1000 mL, las condiciones de trabajo fueron: 50 mg de masa sensor-resina y tiempo de agitación 15 min. La Figura 59 muestra el efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo.

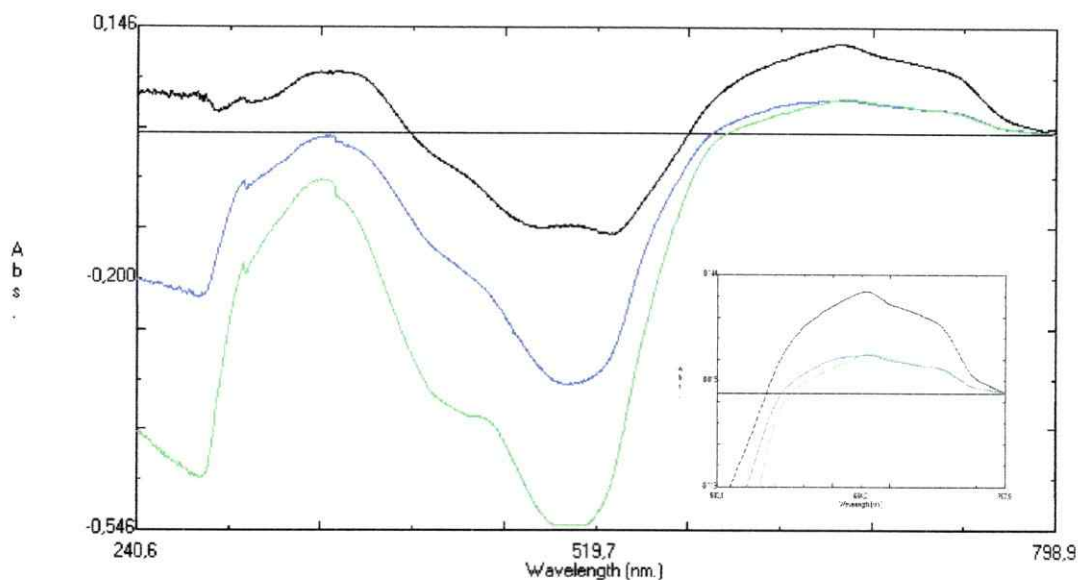


Figura 59: Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de paladio (II)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min.

La Figura 57 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo, dicho efecto es lineal con respecto a la evolución el tiempo de agitación sobre la señal del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP. Entonces se seleccionó 15 min para posteriores experimentos.

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP se observa en la Figura 58, el menor valor de masa de sensor-resina correspondiente a 50 mg presenta el valor de absorbancia más alta, ya que la concentración del complejo en la masa de resina es más alta, razón por la cual este valor fue seleccionado

La Figura 59 muestra el efecto del volumen final en la señal espectral del complejo de paladio (II) con 2,6-TADAP, a partir de 500 mL como volumen final los valores de absorbancia se hacen constantes, por lo que este valor fue seleccionado.

3.11.6. Formación de los complejos de rodio (III) con 2,6-TADAP

(i) Efecto del tiempo de agitación

El efecto del tiempo de agitación sobre la señal del complejo de rodio (III) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 15 min y 60 min, las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y masa de sensor-resina 50 mg. La Figura 60 muestra el efecto del tiempo de agitación en la señal del complejo.

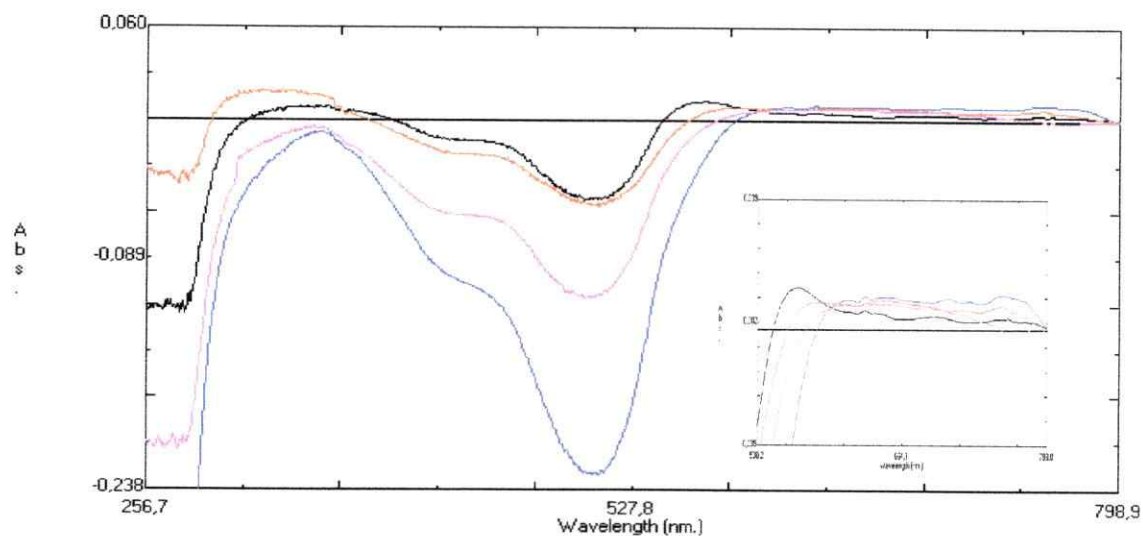


Figura 60: Efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de tiempo de agitación empleados fueron: 15 min (negro), 30 min (azul), 45 min (rojo) y 60 min (fucsia), dilución 250 ml y concentración de rodio $6,8 \times 10^{-7}$ M.

(ii) Efecto de la masa de sensor-resina

El efecto de la masa de sensor-resina sobre la señal del complejo de rodio (III) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 50 mg y 250 mg, las condiciones de trabajo fueron: volumen final de dilución 250 mL y tiempo de agitación 15 min. La Figura 61 muestra el efecto de la masa de sensor-resina en la señal espectral del complejo.

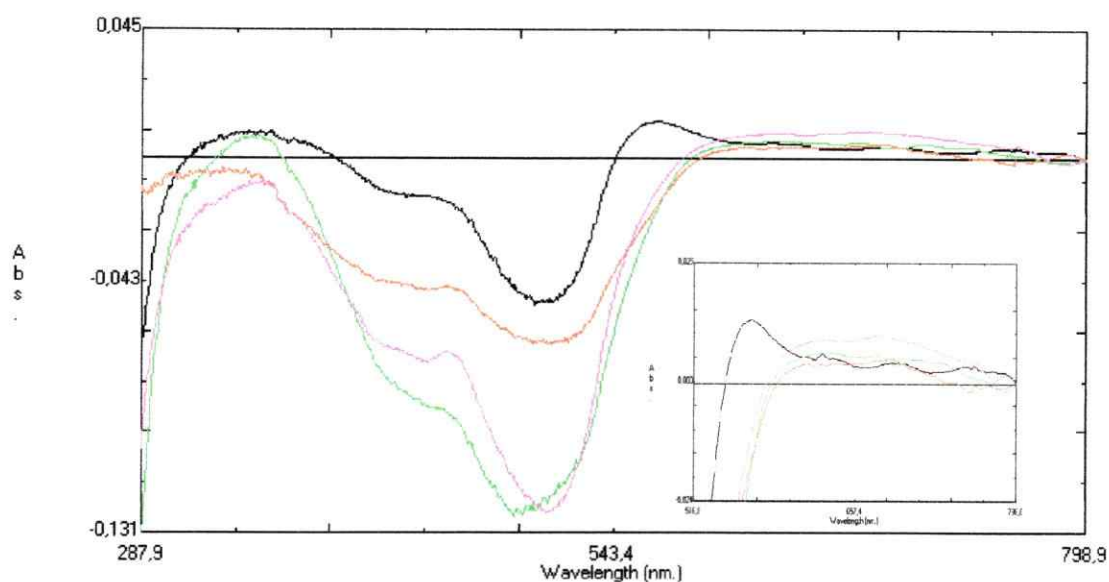


Figura 61: Efecto la masa de sensor-resina sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de la masa de sensor-resina empleados fueron: 50 mg (negro), 100 mg (azul), 150 mg (verde), 200 mg (rojo) y 250 mg (fucsia), y las condiciones de trabajo fueron: dilución 250 mL, tiempo de agitación 15 min y concentración de rodio $6,8 \times 10^{-7}$ M.

(iii) Efecto del volumen final de dilución

El efecto del volumen final de dilución sobre la señal del complejo de rodio (III) con 2,6-TADAP, fue estudiado en un rango entre 250 mL y 1000 mL, las condiciones de trabajo fueron: 50 mg de masa sensor-resina y tiempo de agitación 15 min. La Figura 62 muestra el efecto del volumen final de dilución en la señal espectral del complejo.

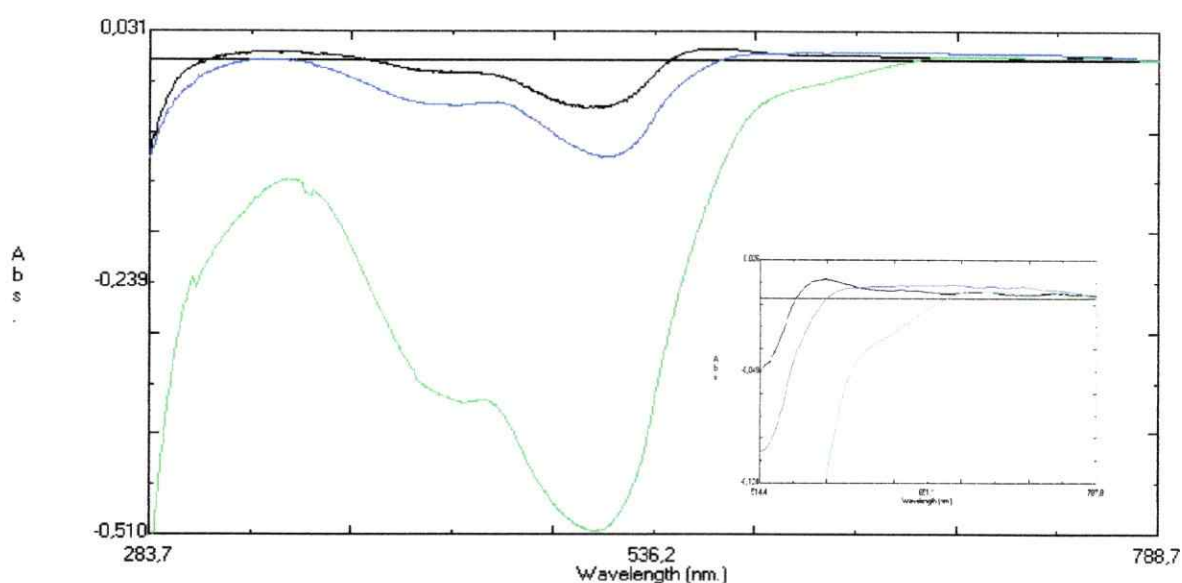


Figura 62: Efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de rodio (III)-2,6-TADAP, retenido en sensor-resina, los valores de volumen final de dilución empleados fueron: 250 mL (negro), 500 mL (azul) y 1000 mL (verde), condiciones de trabajo: 50 mg masa de sensor-resina, tiempo de agitación 15 min.

El efecto del tiempo de agitación sobre la señal espectral del complejo de rodio (II) con 2,6-TADAP se observa en la Figura 60, aquí los valores de absorbancia se mantienen relativamente constantes, para posteriores experimentos se seleccionó 15 min.

La Figura 61 revela el efecto de la masa de sensor-resina en la señal espectral del complejo de rodio (III) con 2,6-TADAP, el menor valor de masa de sensor-resina correspondiente a 50 mg presenta el valor de absorbancia más alta debido a que la concentración del complejo en la masa de resina es más alta, por lo que este valor fue seleccionado

La Figura 62 muestra el efecto del volumen final de dilución sobre la señal espectral del complejo de rodio (III) con 2,6-TADAP. En este estudio no se observa una tendencia definida, para posteriores experimentos, se seleccionó 500 mL.

En base a estos estudios y favoreciendo las condiciones que satisfagan a los tres metales en estudio, platino, paladio y rodio, se seleccionó 50 mg como masa de sensor-resina, 500 mL como volumen final de dilución y 15 min como tiempo de agitación.

3.11.7. Discusión y proyección analítica

Debido a que el tiempo invertido en la sección de la fase líquida fue en desmedro en el desarrollo de métodos para la determinación de platino, paladio rodio, en fase sólida de sensor-resina, solo se realizó la etapa de optimización de variables.

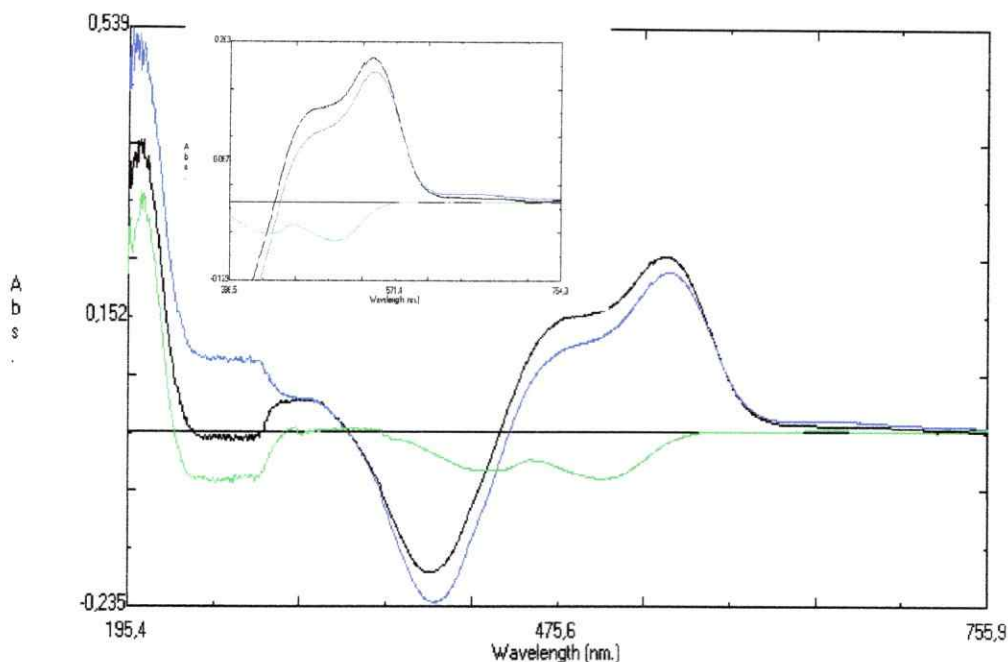


Figura 63: Espectros de muestras de sintéticas de material de referencia enriquecidas con: $7,7 \times 10^{-8}$ M de platino y $3,9 \times 10^{-8}$ M de rodio (negro), $9,7 \times 10^{-8}$ M de paladio y $4,9 \times 10^{-8}$ M de rodio (azul) y sin enriquecer (verde).

Sin embargo, se llevó a cabo ensayos (Figura 63) utilizando valores óptimos para las variables: tiempo de agitación 15 min, volumen final de dilución 500 mL y masa de sensor-resina 50 mg, en muestras sintéticas de material de referencia enriquecidas obteniéndose espectros con alta absorbancia, lo que es indicativo de que la determinación de los metales propuestos puede ser posible por el desarrollo de “métodos de screening”, ya que, las señales en un rango entre 450 nm y 650 nm aproximadamente son indicativas de la presencia de platino, paladio y rodio.

4.

CONCLUSIONES

- La formación de los complejos de platino, paladio y rodio, con 2,6-TADAP en solución, resultó ser fuertemente dependiente del tiempo de reacción, de la temperatura y de la acidez del medio, lo que se evidenció en la falta de repetibilidad de las bandas espectrales.
- Sobre la base de los resultados obtenidos del estudio del efecto del tiempo de reacción, de la temperatura y de la acidez del medio, sobre la conducta espectral de 2,6-TADAP, fue posible concluir que, la acción conjunta de estas variables provoca un cambio estructural del ligante.
- Los estudios de RMNH e IRFT mostraron que el 2,6-TADAP se transforma en 2,6-DAPEMA ó 4[N,N-etil,met-azo]-2,6-diaminopiridina, debido al efecto sinérgico del tiempo de reacción, temperatura y acidez del medio.
- El desarrollo de un método analítico, para la determinación de platino, paladio y rodio, en fase líquida debió realizarse en las condiciones óptimas de temperatura, tiempo y acidez, los cuales corresponden a 90°C, 60 min y $H_0 -5,6 \times 10^{-2}$, ya que bajo estas condiciones se obtuvo un ligante estable el 2,6-DAPEMA, adecuado para fines analíticos.

- La conducta espectral de los complejos y del ligante 2,6-DAPEMA, no permitió el uso de la espectrofotometría clásica, ni de la derivada tradicional, por lo cual se implementó y usó la técnica de razón de espectros derivados de primer orden.
- La validación que se realizó en muestras de material de referencia enriquecido con platino, paladio y rodio, indica que los porcentajes de recuperación para paladio y rodio fueron aceptables.
- El uso de la técnica de razón de espectros derivados de primer orden permitió la determinación de rodio y paladio en mezclas de estos metales, y la determinación de rodio en presencia de platino, además fue posible realizar estas determinaciones en mezclas sintéticas y en matrices reales enriquecidas.
- La introducción de una etapa de preconcentración sobre resina DOWEX 50WX2-100, de modo de formar los complejos en fase líquida y retenerlos en una sola etapa, produjo una baja reproducibilidad en la forma de los espectros, por lo que se trabajó con sensor resina 2,6-TADAP.
- El sensor-resina formado por 2,6-TADAP y DOWEX 50WX2-100, permitió la formación y retención de complejos de platino, paladio y rodio con 2,6-TADAP, por lo que es posible proyectar su utilización como fase sólida para fines analíticos.

5.

BIBLIOGRAFIA

1. ACS, Comittee of Envi. Improve., "Accuracy and precision reviseted", 1980. Anal. Chem., 52, 2242-2246.
2. Andrews 1964, J., "Molecular Complexes", pp 2-45.
3. Angelici R., 1986, "Sinthesis and Techñique Inorganic Chemistry", pp 108-125.
4. Artelt A., y Kock H., "Engine dynameter experiments: platinum emissions" 1999, Atmos. Environ., 33, 3559-3567.
5. Artelt A., y col., 2000. Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission, pp 33-45. Springer, Berlin.
6. Barefoot R., " Determination of Platinum at trace levels in biological materials", 1997, Envi. Sci. Tech., 31(2), 309-314.
7. Berrios J., 1993, "Estudio de catalizadores bimetalicos en la oxidación de CO". Memoria de título, Depto. Ing. U. Chile,
8. Balcerzak M., "Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental MaterialsA Review", 1997, Analyst, 67R-74R.
9. Barbante C., "Determination pf Rh, Pd, and Pt in Polar and alpine snow", 1999 Anal. Chem., 71, 4125-4133.
10. Barbante C., Ferrari C., y Morel C., " Greenland snow evidence of contamination for Rh, Pd, and Pt", 2001, Environ. Sci. Tech., 35, 835-839.
11. Beamish F., 1972. " Recente Advances in Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press", Oxford,.
12. Berzas,-JJ; Rodriguez-Flores,-J; Villasenor-Llerena,-M., " Determination of sulphamethizole in the presence of nitrofurantoin by derivative spectrophotometry and ratio spectra derivative", 1991, Talanta, vol. 38, 11, 1261-1264. Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative spectrophotometry and ratio spectra derivative", 1993, Talanta, vol. 40, 9, 1391-1396.
13. Butler R.N., , "Thiazole group", 1975 Chemical Reviews, Vol. 75, 241-257.

14. Capitan-Vallvey,-LF Fernandez-de-Cordova,-ML; Molina-Diaz,-A; Pascual-Reguera,-MI; "Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium at sub-ng/ml level with 4-(2-pyridylazo)resorcinol", 1995, *Talanta*; 42(8): 1057-1065
15. Cosden J.M., Neal C., y Schijf J., "Fractionation of PGsE in aqueous systems"; 2003, *Envi. Sci. Tech.*, 37(3), 555-560.
16. Ely J., Neal J., y Kulpa C., "Implications of PgsE accumulation along US roads" 2001, *Envi. Sci. Tech.*, 35(19), ;3816-3822.
17. Eckhardt J., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 47-57. Springer, Berlin.
18. Falter, R., y Schoeler, H., " A new pyrrolidinedithiocarbamate screening method for the determination of methylmercury and inorganic mercury", 1996, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354 (4),492.
19. García., F., González T., y González V., " 2,6-TADAT as a selective and sensitive reagent for determination of Pd" 1979, *Analyst*, 104, 1091.
20. García., F., González T., y González V., " Studies on the complexation reaction between Pd and 2,6-TADAB", 1981.*Analisis*, v.9,7,353-359.
21. García., F., González V y González T., "Analytical applications of 2,6-TADAP for determination of Pd", 1982, *Microchem. J.*, 27, 194-199.
22. Gebel T., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 245-257. Springer, Berlin.
23. Giaveri G., Rizzio E., Y Gallorini M., " Preconcentration for Pt determination a tracer levels", 2001.*Anal. Chem.*,73, 3488-3491.
24. Helfferich F., 1962, "Ion Exchange", pp 10-98. McGraw-Hill, Co. Inc.
25. Helmers E., "Elements accompanying platinum emitted from CAR" 1996, *Chemosphere*, 33 (3), 405-419.
26. Helmers E., y col., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 15-25. Springer, Berlin.
27. Jarvis K., Parry S.,y Piper J., "Temporal and spatial of autocatalyst derived Pt, Pd, and Rh", 2001, *Envi. Sci. Tech.*, 35(6), 1031-1036.

28. Jarvis I., Marina M. Totland, Kym E. Jarvis, "Assessment of Dowex 1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" 1997, *Analyst*, 1147-1152.
29. Juelicher P., Mussenbrock, E; Renneberg,-R; Cammann,-K, "Broadening the antibody specificity by hapten design for an enzyme-linked immunoassay as an improved screening method for the determination of nitroaromatic residues in soils".1995, *Anal. Chim. Acta.*, 315, 279-287.
30. Krystina P., "Viewpoint Monitoring of platinum in the environment", 2000.*J. Environ., Monit.*, 99N-103N.
31. Kong P., Mitsuru E., y Nakara H., " Determination of 18 siderophile elements in chondritic metals" 1996.*Anal. Chem.*,68, 4130-4134.
32. Lazaro F., Luque-de-Castro,-MD; y Valcarcel,-M., "Fluorimetric determination of aflatoxins in foodstuffs by high-performance liquid chromatography with flow-injection analysis". *J-Chromatogr.* 1988; 448(1): 173-181.
33. Lustig S., Zang S., y Beck W., " Transformation behavior of different Pt compounds", 1996.*T. Sci., of The Tot. Environm.*, 188, 195-204.
34. Lustig S., Zang S., y Beck W., "Pt speciation with hyphenated techniques", 1998. *Fre., J. Anal Chem.*, 360: 18-25.
35. Lustig S., Zang S., y Beck W., "Platinum determination in nutrients plants by ICP"., 1997. *Fre., J. Anal Chem.*, 357: 1157-1163.
36. Lustig S., Zang S., y Beck W.,, 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, , pp 95-105, Springer, Berlin.
37. Lucena P., Vadillo J., y Laserna J., " Mapping of PGsE in automovile exhaust TWC" 1999, *Anal. Chem.*,71, 4385-4391.
38. Merget R., 2000. *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 257-267. Springer, Berlin.
39. Michalke B., y Schramel P., 2000. *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 161-173. Springer, Berlin.

40. Moser J., Norbert F., Wolfhard W., y Schoenberg R., "Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion", 2001, *Analyst*, 322-328.
41. Nioboer E., "The Fourth International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental and Toxicological Sciences", 2001, *J. Environ., Monit.*, 18N-28N.
42. Nygren O., Gustavsson B, Stroem L, Eriksson R, Jarneborn L, y Friberg A., "Exposure to anti-cancer drugs during preparation and administration. Investigations of an open and a closed system" 2002, *J. Environ., Monit.*, 739-742.
43. Palacios M., y Moldovan M., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 3-15. Springer, Berlin.
44. Palaniappan R., y col., "Thiosemicarbazones as analytical reagents: simultaneous determination of palladium and platinum", 1990, *Chim Acta. Turc.*, 18 (3), 483-491.
45. Pine S. y col., 1984, "Química Orgánica", pp 623-729. McGraw-Hill, México.
46. Rauch S., 1999, 5th European Winter Conference for Plasma Spectrochemistry, 10-15, January, Pau, France.
47. Rauch S., y Morrison G., 1999., Evaluation of speciation, transport and ecological risk of Pd, Pt y Rh in urban stormwater systems. 8th Conference on urban storm drainage, Sidney Australia.
48. Rauch S., y Morrison G., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*, pp 85-95. Springer, Berlin.
49. Rauch S., y Morrison G., "Elemental association and fingerprinting of traffic-related metals in road sediments", 2000, *Environ. Scie. Technol.*, 34, 3119-3123.
50. Rauch S., y Morrison G., "Heterogeneity og PGsE in airborne particles". 2001, *Environ. Scie. Technol.*, 35(3), 595-599.
51. Rauch S., y Morrison G., "Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana", 2003, *J. Environ., Monit.*, 93-95.
52. Richter P., Varcarcel L., y Luque de Castro M., "Integrated FI/HPLC Method for Preconcentration and Determination of Transition Metal Ions". 1992, *Chromatographia*, 34 (9/10), 445.

53. RSC Analytical Met. Comit., 1987, *Analyst*, 112-199.
54. Salinas F., Berzas J., y Espinosa A., "A new spectrophotometric method quantitative multicomponent analysis", 1990, *Talanta*, vol. 37, (3), 347-351. "Determination of sulphamethizole in the presence of nitrofurantoin by derivative spectrophotometry an RSD", 1991, *Talanta*, vol. 38, (11), 1261-1264. "Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative spectrophotometry an RSD", 1993, *Talanta*, vol. 40, (9), 1391-1396.
55. Sánchez M., Santana,-B; Perez-Pont,-ML; Gonzalez,-V; Garcia-Montelongo,-F., "Complexation equilibria between palladium(II) and 3-(4',5'-dimethyl-2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine[3-(4,5-dimethylthiazol-2-ylazo)pyridine-2,6-diamine]. Spectrophotometric determination of palladium", 1988, *Polyhedron*, 7(6), 495-499.
56. Savitzky G., y Golay M., "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures", 1964, *Anal. Chem.*, 36, 1627-1639.
57. Schafer J., y Hannker J., "Uptake of traffic-related heavy metals an PGsE by plants", 1998, *T. Sci.of the Tot. Envi.*, 215, 59-67.
58. Schafer J., y Bernner A., "Time dependent increase of traffic-emited heavy metals an PGsE", 1999, *Envi. Sci. Tech.*, 33, 3166-3170.
59. Simonovska B., "Spectrophotometric investigation of palladium(II) - disulfoton complexes in aqueous ethanolic media", 1991, *Analyst*, 116(3), 317-320.
60. Shibata S., y col., 1973, *Anal. Chim. Acta*, 64, 305.
61. Subramanian, G., Thorat,-DD; Bhat,-PN; Mahadevan,-TN; Narayan,-S; "Determination of beryllium in urine by graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometry", 1995, *Anal-Lett. Aug*; 28(11): 1947-1958
62. Thomas U. Probst, Bernd Rietz, Z., y B. Alfassi, "Platinum concentrations in Danish air samples determined by instrumental neutron activation analysis", *J. Environ. Monit*, 2001, 217-219.
63. Toral M., Pablo Richter y Lorena Silva. "Determination of Mixtures of Cobalt and Iron by First Derivative Spectrophotometry". 1993, *Microchem., J.*, 48, 221-228.
64. Toral M., Pablo Richter y Cecilia Rodríguez. "Simultaneous Determination of Copper and Iron by Second Derivative Spectrophotometry Using Mixtures of Ligands". 1997, *Talanta*, 45 (1), 147-153.

65. Toral M., Pablo Richter y Cecilia Rodríguez "Simultaneous Determination of Iron and Ruthenium as Ternary Complexes by Extractive Second Derivative Spectrophotometry", 1999, *Talanta*, 50, 183-191.
66. Toral M., Pablo Richter, Nelson Lara, M.Teresa Escudero and César Soto. "Simultaneous Determination of Platinum and Palladium by Second Derivative Spectrophotometry Using 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6- diaminopyridine as Chromophore Ligand". 2000, *Analytical Letters*, 33(1), 93-109.
67. Toral M., Lara, N., Gómez, J., and Richter, P. "Simultaneous Determination of Iron and Cooper by Third Derivative Solid Phase Spectrophotometry", 2002, *Analytical Letters*, 35 (1), 135-152.
68. Tuit C, Ravizza G., y Bothner, M., " Anthropogenic Pt and Pd in the sediments of Boston harbor", 2000, *Envi. Sci. Tech.*,34,(6); 927-932.
69. Vanhaecke F., Resano M., y Prudena M., " Determination of Pt and Rh in environmental matrixes by solid sampling", 2002, *Anal., Chem.*,74(23), 6040-6048.
70. Weber G., y Stuewer D., 2000, *Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission*; pp 183-191. Springer, Berlin.
71. Wetzger J.V., "Thiazole and its derivatives", 1978, Part. 2, pp. 11-45.
72. Yu vin Y. Y Akimasa M., "Simultaneous determination of Ru, Pd, Ir and Pt at ultratrace levels", 1996, *Anal. Chem.*, 68, 1444-1450.
73. Zereini F., y Alt F., " Pt and Rh Concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998", 2001, *Envi. Sci. Tech.*,35(10), 1996-2000.
74. Zereini F., y Alt F., "Geochemical behavior of PgsE in particulate emission", 1997, *T. Sci.of the Tot. Envi.*, 206, 137-146.
75. Zereini F., y Alt F., " Anthropogenic Platinum-Groups Element Emission, pp 73-85. Springer, Berlin.

Anexo 1

Técnica de razón de espectros derivados

Conforme a lo señalado en los objetivos del proyecto de tesis, la técnica empleada para determinación es la de espectrofotometría digital derivada en fase líquida y sólida. Esta técnica analítica es ampliamente usada para resolver mezclas de compuestos, que presentan un alto grado de solapamiento en sus espectros de absorción, permitiendo con esto una mejor resolución de su estructura fina, sobre la base de las medidas de sus zero-crossing.

No obstante se presentan casos en que los espectros de los blancos están muy cercanos a los de los analitos y son lo bastante grandes como para interferir y evitar que el proceso de derivación digital logre resolver de forma efectiva el espectro de la mezcla, como es el caso de los complejos de paladio y de rodio, analizados en este trabajo (Figura 3), en donde se puede observar una mala resolución de los espectros derivados, por lo que se hace necesario el empleo de otra modalidad de la espectroscopia de derivación digital, como la técnica de Razón de Espectros Derivados (RED) (Salina F., y col., 1990, y Berzas J., y col., 1991).

Esta técnica puede ser explicada si se considera una mezcla de dos componentes M y N, donde la ley de Beer se cumple para ambos en todo el rango de λ y el paso óptico corresponde a 1 cm, su espectro de absorción se define por la siguiente ecuación:

$$A_{m,\lambda_i} = \epsilon_{M,\lambda_i} C_M + \epsilon_{N,\lambda_i} C_N \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde A_{m,λ_i} corresponde a la absorbancia de la mezcla a la longitud de onda λ_i , ϵ_{M,λ_i} y ϵ_{N,λ_i} son las absorptibilidades molares de M y N a λ_i , y C_M y C_N son las respectivas concentraciones.

Si la Ec.1 es dividida por la ecuación correspondiente al espectro de la solución estándar de M (concentración C_M^o), entonces la ec. 1 queda:

$$(A_{m,\lambda i})(\epsilon_{M,\lambda i} C_M^o)^{-1} = (C_M)(C_M^o)^{-1} + (\epsilon_{N,\lambda i} C_N)(\epsilon_{M,\lambda i} C_M^o)^{-1} \quad (\text{Ec. 2})$$

Simplificando

$$(A_{m,\lambda i})(\epsilon_{M,\lambda i})^{-1} = (C_M) + (\epsilon_{N,\lambda i} C_N)(\epsilon_{M,\lambda i})^{-1} \quad (\text{Ec. 3})$$

De esta manera se puede desarrollar un nuevo método para la determinación de N en presencia de M (ó viceversa), usando el proceso de derivación digital de los espectros anteriormente mencionados (Ec,4), donde las respectivos derivados son solo dependientes de C_N y C_M^o y son independientes del valor de C_M y viceversa .

$$d/d_\lambda [(A_{m,\lambda i})(\epsilon_{M,\lambda i} C_M^o)^{-1}] = [(C_M)(C_M^o)^{-1}] d/d_\lambda + (\epsilon_{N,\lambda i} C_N)(\epsilon_{M,\lambda i} C_M^o)^{-1} \quad (\text{Ec. 4})$$

Se debe obtener un gráfico de calibración mediante el registro y almacenamiento de los espectros de soluciones puras de N (ó M) a diferentes concentraciones Las relaciones de los espectros C_M/C_N^o y C_N/C_M^o son posteriormente diferenciados en un rango de longitud de onda y las ecuaciones son obtenidas graficando UDR en función de C_M y C_N , respectivamente. La contribución del divisor es virtualmente eliminada en la primera derivada, permitiendo el uso de longitudes de onda con mayor sensibilidad, teniendo como señales medibles a máximos o mínimos. Si la concentración del estándar utilizado como divisor ([d]) es incrementada o disminuida, los resultados son proporcionales a dichas variaciones, aunque los máximos y mínimos permanecen en las mismas longitudes de onda.

La exactitud y la precisión en la resolución espectrofotométrica de una mezcla binaria, depende del espectro de ambos compuestos y del tratamiento de los datos. En general si los espectros de los compuestos son muy distintos la resolución de la mezcla requiere solamente de un simple tratamiento matemático de los datos obtenidos a dos longitudes de onda, pero si la mezcla tiene un alto grado de solapamiento, produce pobres resultados por lo que se necesitan de otros tratamientos matemáticos como la espectrofotometría derivada digital, permitiendo además, si es necesario suavizar los espectros minimizando el ruido de fondo. En el método propuesto el solapamiento del espectro en cierta región es necesario, ya que en la división de un espectro por otro, el error aumenta cuando uno de las absorbancias se aproxima cero.