



UNIVERSIDAD DE CHILE –FACULTAD DE CIENCIAS –ESCUELA DE PREGRADO

“Determinación de Fe III y/o Fe total en Aguas Potables y Naturales por Medio de Extracción en Fase Sólida”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Jorge Papic Morales

Directora Seminario de Título: Dra. María Inés Toral

Noviembre 2018
Santiago - Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el Sr. Jorge Papic Morales

“Determinación de Fe III y/o Fe total en Aguas Potables y Naturales por Medio de Extracción en Fase Sólida”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

Director Seminario de Título: Dra. María Inés Toral

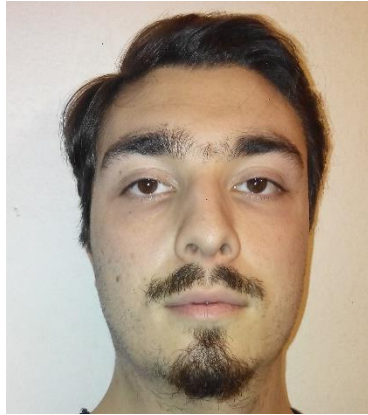
Comisión Revisora y Evaluadora

Presidente Comisión: Dr. Richard Toro

Evaluador: Dr. Paul Jara

Santiago de Chile, 14 de Noviembre de 2018

BIOGRAFÍA



Jorge Papic Morales nació el 30 de enero de 1990 en el Hospital Félix Bulnes, comuna de Quinta Normal. Estudió su enseñanza básica en el colegio Elvira Hurtado de Matte donde estuvo hasta 2001. El año 2002 ingresó al Liceo de Aplicación donde terminó su enseñanza media. El 2008 ingresó a la Universidad de Chile a estudiar la carrera de Química Ambiental donde ha continuado sus estudios hasta el día de hoy.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Chile por otorgarme el honor de pertenecer a tan prestigiosa institución.

A todos los miembros del Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, en especial a la Profesora María Inés Toral por su paciencia y constante apoyo a lo largo de todo mi seminario, sin sus directrices, sugerencias y comentarios no habría podido llegar tan lejos.

A mi familia, a mis padres por su constante esfuerzo y sacrificio por mi a lo largo de toda la vida, a mi hermana por su apoyo constante y amistad y a mi abuela, QEPD, por su sabiduría y consejos que guardo siempre en mi memoria.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMEN	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Características y Propiedades del Hierro	1
1.2 Hierro en agua potable.....	2
1.3 Antecedentes del Ácido Sulfosalicílico	7
1.4 Antecedentes del Amoníaco	9
1.5 Espectrofotometría Derivada	9
1.6 Validación de Métodos Analíticos	12
1.7 Extracción en Fase Sólida	17
1.8 OBJETIVOS	18
1.8.1 Objetivo general	18

1.8.2	Objetivos específicos	19
2.	PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1	Materiales	20
2.2	Aparatos e Instrumentos	20
2.3	Analitos	21
2.4	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	22
2.4.1	Preparación de Soluciones	22
2.4.2	Determinación de Fe(III) en medio ácido en solución (pH = 3)	23
2.4.3	Determinación de Fe _{total} en medio básico en solución (pH = 10)	23
2.4.4	Extracción de Fe(III) en fase sólida en medio ácido (pH = 3)	24
2.4.4.1	Optimización de Variables Químicas	24
2.4.4.1.1	Optimización del ASS	24
2.4.4.1.2	Optimización del buffer	24
2.4.4.1.3	Optimización de la resina aniónica	24
2.4.4.1.4	Optimización de volumen total de solución	24
2.4.4.2	Curva de calibración del Complejo Fe(III)-ASS	25
2.4.4.3	Determinación de parámetros analíticos	25
2.4.4.3.1	Desviación Estándar del blanco	25
2.4.4.3.2	Desviación Estándar Relativa	25
2.4.4.4	Estudio de Interferentes	26
2.4.4.5	Aplicación del Método (Método de Adición Estándar).....	26

2.4.5	Extracción de Fe_{total} en fase sólida (pH= 10)	27
2.4.5.1	Centrifugación de la muestra	27
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1	Determinación de Fe(III) en medio ácido en solución (pH = 3)	28
3.1.1	Estudios previos.....	28
3.1.2	Determinación de parámetros analíticos	33
3.2	Determinación de Fe_{total} en medio básico en solución (pH = 10)	37
3.2.1	Estudios previos	37
3.2.2	Determinación de parámetros analíticos	41
3.3	Extracción del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida en medio ácido (pH = 3) ...	47
3.3.1	Optimización de variables químicas	47
3.3.2	Curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS	55
3.3.3	Determinación de parámetros analíticos para el complejo Fe(III)-ASS.....	57
3.3.4	Estudio de interferentes	61
3.3.5	Aplicación del Método (Método de adición estándar)	65
4.	CONCLUSIONES	75
5.	BIBLIOGRAFÍA	78
6.	ANEXOS	82
6.1	Extracción del complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida (pH = 10)	82

6.1.1	Estudios previos.....	83
6.1.2	Optimización del método	85
6.2.3	Método de extracción en fase sólida con centrifugación de muestra	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores de referencia de concentración máxima de especies permitidas en agua potable (NCh 409).....	4
Tabla 2: Valores de pka para grupos funcionales de ASS	8
Tabla 3: Valores para calcular la desviación estándar de blanco evaluado a 503 nm	34
Tabla 4: Valores de absorbancia para muestras de complejo Fe(III)-ASS 5 ppm de concentración	36
Tabla 5: Valores para desviación estándar de blanco en curva de calibración de Fe total en solución	42
Tabla 6: Valores de absorbancia para muestras del complejo Fe _{total} -ASS a 10 ppm de concentración	44
Tabla 7: Condiciones optimizadas para extracción en fase sólida a pH= 3	54
Tabla 8: Valores de Absorbancia para determinar la desviación estándar de blanco evaluado a 422 nm	58
Tabla 9: Valores de absorbancia para muestras del complejo Fe(III)-ASS a 300 ppb de concentración	60
Tabla 10: Valores de límite de tolerancia establecidos para distintas componentes del agua potable que fueron estudiadas.....	62

Tabla 11: Variación de concentración, expresada como porcentaje de recuperación al límite de tolerancia estudiado para cada posible interferente en la extracción del complejo Fe(III)-ASS	63
Tabla 12: Valores de absorbancia de agua potable Laboratorio de Química Analítica para Método de Adición Estándar	66
Tabla 13: Valores de absorbancia de agua potable Laboratorio de Química Analítica para Método de Adición Estándar (después de un día lluvioso)	68
Tabla 14: Valores de absorbancia de agua potable Quinta Normal para Método de Adición Estándar	70
Tabla 15: Valores de absorbancia de agua potable sector de construcción aledaño a Facultad de Ciencias para Método de Adición Estándar	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de iones y compuestos diversos que se suelen encontrar en el agua potable, de acuerdo a su concentración habitual en éstas	2
Figura 2: Diagrama de Pourbaix del Hierro en agua	6
Figura 3: Diagrama de distribución de Hierro en agua según su pH	6
Figura 4: Estructura química del ácido sulfosalicílico	7
Figura 5: Grupos funcionales del ASS	8
Figura 6: Conjunto de espectros a diferentes grados de derivación	11
Figura 7: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en solución a diferentes concentraciones con 6 mL ASS concentración 10% p/v a pH = 3	29
Figura 8: Curva de calibración Fe (III)-ASS en solución	30
Figura 9: Segunda derivada de espectros de complejo Fe(III)-ASS, bajo las mismas condiciones presentadas en la Figura 6	31
Figura 10: Curva de calibración correspondiente a la segunda derivada de los complejos de Fe (III)-ASS en medio ácido a 503 nm	32
Figura 11: Espectros de Fe(III)-ASS a 5 ppm de concentración, 6 mL de ASS al 10% p/v de concentración a pH= 3	35
Figura 12: Espectros de complejo Fe _{total} -ASS a diferentes concentraciones con 6 mL de ASS concentración 10% p/v y 3 mL de amoníaco concentrado a pH = 10	37

Figura 13: Curva de calibración Fe total en solución a pH= 10	38
Figura 14: Segunda derivada de espectros de complejo Fe _{total} -ASS a diferentes concentraciones vistos en la Figura 13, con 6 mL ASS al 10% p/v de concentración, 3 mL de NH ₃ concentrado a pH= 10	39
Figura 15: 2da derivada curva de calibración Fe total en solución	41
Figura 16: Espectros de Fe-ASS a 10 ppm de concentración a pH= 10	43
Figura 17: Espectro de Cu(II)-ASS a diferentes concentraciones con ASS concentración 6 mL 10% p/v y pH= 10	45
Figura 18: Espectros en simultáneo de Fe _{total} -ASS y Cu(II)-ASS a diferentes concentraciones en las condiciones presentadas y mostradas de acuerdo a las figuras 14 y 17	46
Figura 19: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida a diferentes volúmenes de ASS al 2,5%. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 3 mL de buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3), 125 mg de resina de intercambio aniónico y 100 mL total de solución	48
Figura 20: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferentes volúmenes de buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3). Concentración de Fe(III) 300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 125 mg de resina aniónica y 100 mL total de solución	49

Figura 21: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferente masa de resina aniónica. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 3,0 mL buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3). y 100 mL total de solución	51
Figura 22: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferente volumen total de solución. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 125 mg de resina aniónica y 3,0 mL buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3)	52
Figura 23: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida a diferentes concentraciones con 0,4 mL de ASS 2,5%, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3)	55
Figura 24: Curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con muestras de Fe a 200, 300, 400, 500 y 600 ppb de concentración, 0,4 mL de ASS 2,5%, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3)	56
Figura 25: Espectros del complejo Fe(III)-ASS a 300 ppm de concentración con 0,4 mL de ASS 2,5%, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3)	59
Figura 26: Método de Adición Estándar aplicado en agua potable del Laboratorio de Química Analítica (Facultad de Ciencias)	67
Figura 27: 2do Método de Adición Estándar aplicado en agua potable del Laboratorio de Química Analítica (después de un día lluvioso)	69
Figura 28: Método de Adición Estándar aplicado a agua potable de Quinta Normal	71

Figura 29: Método de Adición Estándar aplicado a sector de construcción ubicado en Facultad de Ciencias	74
Figura 30: Espectros de complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida con agua potable de Facultad de ciencias 0,4 mL ASS concentración 2,5% p/v, 3 mL de NH_3 concentrado y 125 mg de resina aniónica (pH=3)	83
Figura 31: Espectros de complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida y en agua potable de la comuna de Quinta Normal, enriquecidas con 300 ppb de Fe adicionales con 0,4 mL ASS al 2,5% p/v de concentración, 3 mL de amoníaco concentrado y 125 mg de resina aniónica	84
Figura 32: Espectro de complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida y con agua potable de Facultad de ciencias enriquecidas con 300 ppb de Fe adicional, con 0,4 mL ASS al 2,5% p/v y diferentes alícuotas de NH_3 concentrado	85
Figura 33: Espectros del complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida con muestras de 200 ppb de concentración de Fe, 0,4 mL ASS al 2,5% y 1,0 mL de NH_3 concentrado en medio básico utilizando agua potable del Laboratorio de Química Analítica	86
Figura 34: Espectros del complejo Fe_{total} -ASS con muestras de 300 ppb de concentración de Fe, 0,4 mL ASS al 2,5%, 0,5 mL de NH_3 concentrado en medio básico utilizando dos métodos diferentes; por medición directa y con paso previo de centrifugación de la muestra	87

Figura 35: Espectros de complejo Fe-ASS estándar en fase sólida a diferentes concentraciones con 6 mL ASS concentración 10% p/v, 3 mL de NH₃ concentrado y 150 mg de resina aniónica89

LISTA DE ABREVIATURAS

ASS/SAA: Ácido Sulfosalicílico

UV-Vis: UV-Visible

Fe(III)-ASS: Complejo de Fe^{+3} y ácido sulfosalicílico

Fe_{total} : $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$

Fe_{total} -ASS: Complejo Fe^{+2} y Fe^{+3} con ácido sulfosalicílico

RESUMEN

El hierro (Fe) es un metal de transición que se suele encontrar en el agua potable a bajas concentraciones, cuyo límite de concentración es de 0,3 mg/L de acuerdo a la NCh 409, y debido a su uso común principalmente en cañerías e industrias, debe ser constantemente monitoreado a fin de mantener su concentración bajo los límites y garantizar el bienestar de las personas.

Este trabajo tiene como objetivo promover un método sencillo para identificar y extraer Fe de aguas potables y naturales por medio de extracción en fase sólida. Esto se hizo tanto para medio ácido como medio básico. Para ello, se utilizaron 0,4 mL de ácido sulfosalicílico (ASS) al 2,5% p/v como ligante, agregando 3 mL de un buffer de ácido monocloroacético para las muestras en medio ácido y 3 mL de NH_3 concentrado (12,66 M) para muestras en medio básico y formar un complejo, ya sea Fe(III)-ASS (en medio ácido) o Fe_{total} -ASS (medio básico), a 100 mL total de solución. A ambas se les agregó una resina sólida de intercambio aniónico, llamada AG 2-x8 de BIORAD, a fin de preconcentrar el complejo formado. Se realizaron estudios previos sin la adición de la resina para observar la formación del complejo y estudiar sus características. Los límites de cuantificación fueron de 0,56 ppm y 0,28 ppm, los cuales son muy altos o se acercan demasiado al límite de concentración de Fe permitida en agua potable respectivamente, es decir, 0,3 ppm (NCh 409), por lo que se realizaron los estudios en fase sólida con el fin de reducir los límites de cuantificación del método. Luego se optimizaron las variables químicas involucradas en la obtención del complejo, tales como la cantidad de ASS, la cantidad de resina aniónica, la cantidad de buffer agregada y el volumen total de muestra,

obteniendo así las cantidades adecuadas para cada analito, mencionados anteriormente. La extracción del complejo Fe-ASS fue posible para ambos medios. Sin embargo, en medio básico requiere de concentraciones mucho más altas de Fe para su formación y presentó una constante turbiedad en forma de un compuesto coloidal de tono gris aludido principalmente al Al, por lo que el procedimiento fue más profundamente estudiado en medio ácido. El complejo Fe(III)-ASS presentó una buena linealidad en todo el rango de medición con un LD de $7,32 \times 10^{-3}$ ppm y un LC de 0,024 ppm logrando una buena sensibilidad y un porcentaje de recuperación de 99,7%. Solamente el SO_4^{2-} presentó interferencias en la muestra con un límite de tolerancia de solo 100 ppm. El método de adición estándar fue eficaz para eliminar dicha interferencia al tratar toda la matriz de igual forma en todo el rango de medición. Se tomaron muestras de agua potable de distintos sectores, tales como, del Laboratorio de Química Analítica (Ñuñoa), Quinta Normal y provenientes de un sector de construcción aledaño a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. El Fe por lo general se encuentra en concentraciones por debajo de la norma (23,38 ppb y 172 ppb), pero es sensible a factores climáticos (522 ppb luego de un día muy lluvioso) y sectores de construcción con poco tratamiento de desechos (342,3 ppb) por lo que debe ser monitoreado constantemente. La extracción en fase sólida es un método sencillo, rápido y eficaz y tiene un amplio rango de aplicación para diferentes compuestos o sustancias químicas.

ABSTRACT

Iron (Fe) is a transition metal usually found in potable water at low concentrations, whose concentration limit is 0.3 mg / L according to NCh 409, and due to its common use mainly in pipelines and industries, it must be constantly monitored, in order to keep its concentration under the limits and guarantee the welfare of people.

The aim of this work is to promote an easy method to identify and extract Fe from potable and natural waters through solid phase extraction. This was done both for acid and basic mediums. 0.4 mL of sulfosalicylic acid (SSA) at 2.5% w/v was used as a ligand, adding 3 mL of a monochloroacetic acid buffer for the samples in acid medium and 3 mL of concentrated NH_3 (12,66 M) for samples in basic medium and form a complex, either Fe(III)-SSA or Fe_{total} -SSA, in 100 mL total solution. Then, an anion exchange solid resin was added, called AG 2-x8 from BIORAD, in order to preconcentrate the complex. Previous studies were conducted without the addition of resin to observe the formation of the complex and study its characteristics. The quantification limits were 0.56 ppm and 0.28 ppm, which are very high or too close to the concentration limit of Fe allowed in potable water, that is, 0.3 ppm (NCh 409). Solid phase studies were carried out in order to decrease the quantification limits of the method. Then the chemical variables involved in obtaining the complex were optimized, such as the amount of SSA, anionic resin, buffer and total volume. Thus obtaining the adequate amounts for each analyte, mentioned above. The extraction of the Fe-ASS complex was possible for both media. However, in a basic medium it requires much higher Fe concentrations for its formation and presented a constant turbidity in the form of a colloidal compound of gray tone mainly referred to Al,

so the procedure was more thoroughly studied in acid medium. The Fe(III)-SSA complex presented good linearity throughout the measurement range with an DL of 7.32×10^{-3} ppm and an QL of 0.024 ppm achieving a good sensitivity and a recovery percentage of 99.7%. Only SO_4^{2-} presented interference in the sample with a tolerance limit of only 100 ppm. The standard addition method was effective to eliminate this interference by treating the entire matrix in the same way throughout the measurement range. Potable water samples were taken from different sources, such as, from the Analytic Chemistry Laboratory (Ñuñoa), Quinta Normal and from a construction zone adjacent of the the Faculty of Sciences of the University of Chile. Fe is generally found at concentrations below the norm (23.38 ppb and 172 ppb), but is sensitive to climatic factors (522 ppb after a very rainy day) and construction places with little waste treatment (342.3 ppb), so it must be constantly monitored. Solid phase extraction is a simple, fast and efficient method and has a wide range of applications for different compounds or chemical substances.

1.INTRODUCCIÓN

1.1 Características y Propiedades del Hierro

El hierro es un elemento químico de número atómico 26, peso atómico 55,847 [g/mol], símbolo Fe, el cual se encuentra en el grupo VIII y período 4 en la tabla periódica. Es un metal de transición y el 4^{to} elemento químico más abundante de la corteza terrestre, representando un 5% de ésta (1). Se encuentra principalmente en el núcleo de la Tierra junto al níquel. En la superficie terrestre está presente formando parte de minerales como la hematita (Fe_2O_3) y limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) entre otros.

También es una componente fundamental en el organismo sirviendo como soporte para el transporte del O_2 y CO_2 a través de la hemoglobina presente en la sangre. Aunque solo se requieren trazas, pues su exceso puede traer diversas consecuencias, desde malestares estomacales hasta producir daños en el hígado y el sistema cardiovascular.

Además, se encuentra en bajas concentraciones en el agua principalmente producto de la sedimentación, meteorización y solubilización de rocas que lo contienen. Es un metal maleable, de coloración gris, duro y posee propiedades magnéticas, por lo que es altamente usado en la industria siderúrgica para formar aleaciones de bajo costo con otros metales, principalmente el acero, al cual se le agregan otros elementos como manganeso, níquel o cromo según la funcionalidad que se desea darle.

1.2 Hierro en el Agua Potable

El agua potable posee en su estructura, una gran cantidad de iones, moléculas y sustancias, las cuales se encuentran en diferentes cantidades de acuerdo al ecosistema en el cual se encuentre, no obstante, su contenido en promedio puede ser medido y clasificado, lo cual puede verse en la Figura 1, donde las componentes del agua potable se clasifican en diversos grupos de acuerdo a la cantidad y tipo de sustancia.

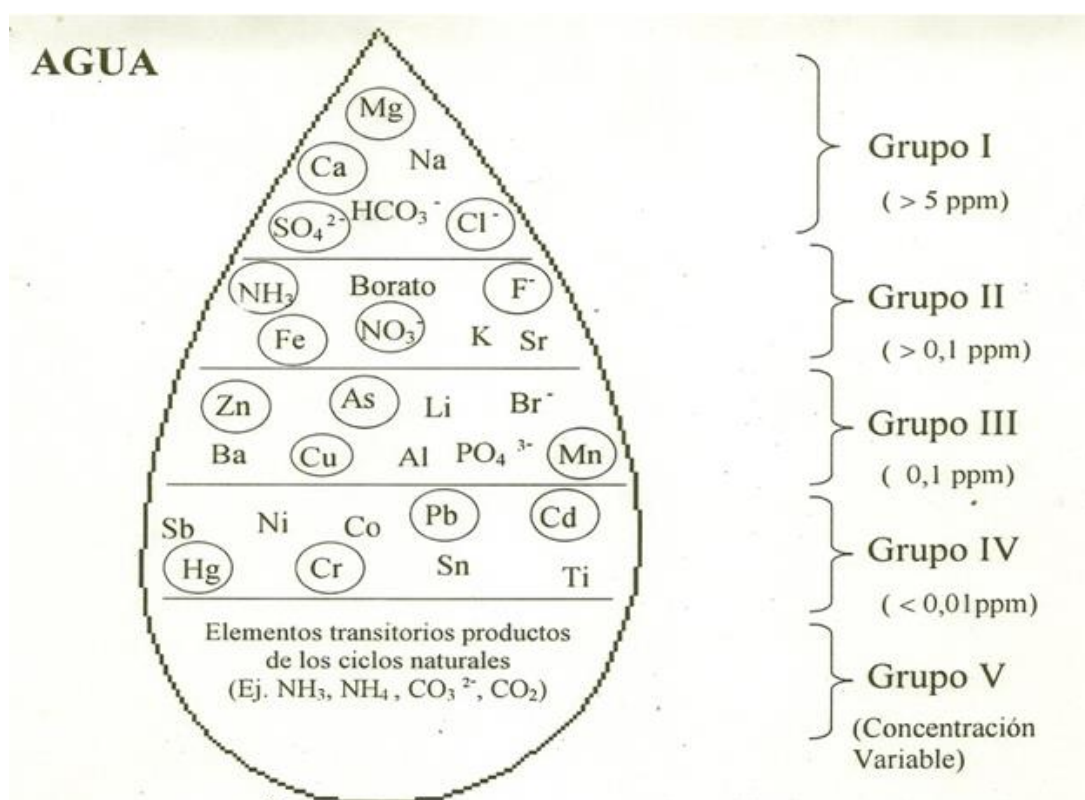


Figura 1: Clasificación de iones y compuestos diversos que se suelen encontrar en el agua potable, de acuerdo a su concentración habitual en éstas.

En la Figura 1, se observa una clasificación de dichas componentes en diversos grupos, de acuerdo a su concentración. A los componentes del Grupo I se les conoce como

“macroconstituyentes”, debido a que son los componentes más utilizados por las personas y, por lo tanto, los que son más desechados o incorporados a las cañerías, explicando sus altos valores de concentración. El grupo II contiene algunos de los elementos esenciales tales como F y K, pero también otras componentes muy variables como el nitrato, el cual puede estar en más altas concentraciones debido a su participación en ciclos biogeoquímicos. El grupo III contiene principalmente metales de transición y ya comienzan a ser considerados trazas, el grupo IV contiene una serie de elementos cuya presencia es casi nula y son descartables en la mayoría de los casos.

Los componentes del agua potable son constantemente monitoreados y controlados con tal de mantener la calidad de vida de las personas y un consumo saludable, esto está documentado a través de la Norma Chilena 409 (NCh 409), la cual exige requisitos de concentración máximos para diversos contaminantes químicos, los cuales pueden verse en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores de referencia de concentración máxima de especies permitidas en agua potable (NCh 409) en Chile.

Componente	Límite máximo permitido (mg/L)
HCO ₃ ⁻	500 (*)
SO ₄ ⁻²	500
Ca	200
Mg	120
Cl	400
Fe	0,3
Cu	2,0
Zn	3,0
Mn	0,1
F	1,5
NO ₃ ⁻	45
NH ₃	1,5
Pb	0,05
Co	0,01
Cd	0,01
Ni	0,01
As	0,01

(*): Concentración variable

En el caso del Fe, éste pertenece al Grupo II, también parte de los elementos esenciales, de acuerdo a la Tabla 1. Su límite de tolerancia máximo es de 0,3 mg/L (ppm) para el agua potable (NCh 409). El hierro suele ser utilizado como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en el tratamiento de aguas potables, sirviendo de agente floculante, en cuyo caso, no es fuente de contaminación, debido a su baja concentración. Sin embargo, cuando proviene de fuentes externas como residuos mineros que sedimentan o relacionado a desechos industriales, en ocasiones llegan a los cuerpos de agua, provocando una coloración marrón rojiza que se vuelve desagradable, dándole al H_2O un sabor "metálico" indeseado. Otra posible causa de esto es por arrastre desde las cañerías corroídas, por las que el agua circula de manera constante.

Debido a su uso masivo, debe ser constantemente monitoreado y observado por las autoridades a fin de que cumpla con la normativa vigente, la cual tiene por función controlar y regular el límite de hierro permitido en el agua potable con el objetivo de mantener su calidad y preservar la salud de las personas.

En el agua el hierro suele encontrarse en su estado de oxidación +2, por lo que principalmente se encuentra soluble. El pH del agua potable suele registrar valores cercanos a 7 o ligeramente superiores, en un medio oxidante/aeróbico. A valores de pH superiores puede producir la oxidación de este metal a su forma férrica y formar óxidos, o bien, hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, el cual precipita debido a su insolubilidad en agua.

La Figura 2 muestra las diversas formas en las que se encuentra el Fe en agua potable en todo el rango de pH, así como en un rango de potencial (V) determinado.

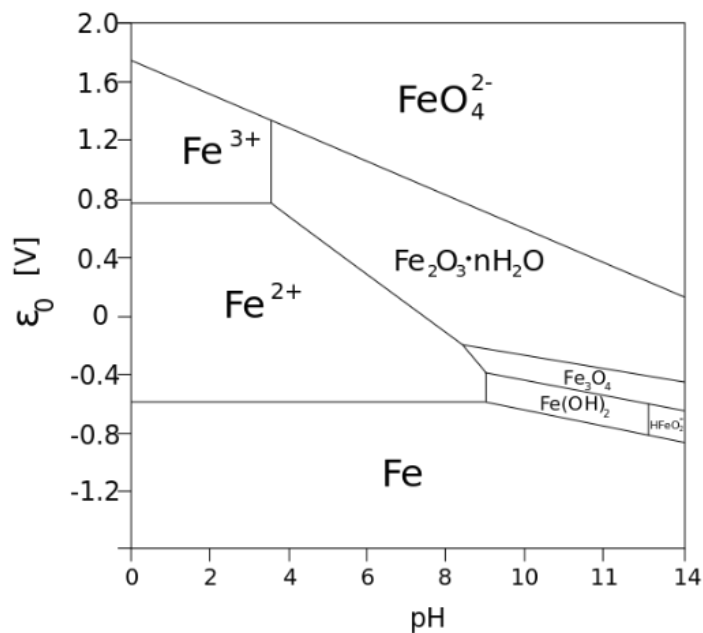


Figura 2: Diagrama de Pourbaix del Hierro en agua (Pourbaix, M., 1974)

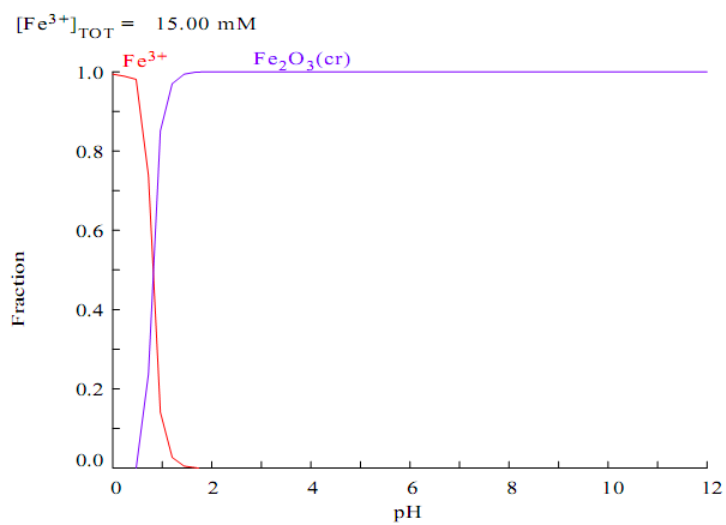


Figura 3: Diagrama de distribución de Hierro en agua según su pH.

Como se puede observar en la Figura 2, las formas de Fe^{2+} se encuentran solubles y conforme aumenta el pH, aumenta la formación de óxidos que persisten en valores neutros. La precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ insoluble, ocurre cuando el medio es moderadamente básico (pH 10). En el caso del Fe^{3+} , solo permanece como tal en un rango fuertemente ácido (pH 0-2) pero en el agua potable reacciona fácilmente con oxígeno predominando principalmente como óxido (Figura 3).

1.3 Antecedentes del Ácido Sulfosalicílico

El ácido 5-sulfosalicílico o ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzoico (ASS), es un compuesto sólido blanco, generalmente en polvo, comercialmente se vende en su forma di hidratada.

En la Figura 4 se observa la estructura química de este compuesto.

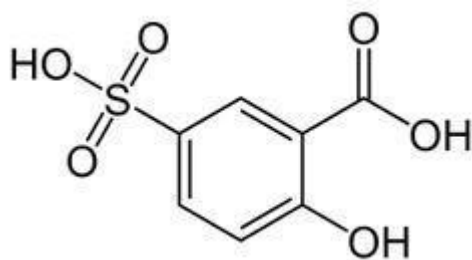


Figura 4: Estructura química del ácido sulfosalicílico.

Es un reactivo muy comúnmente utilizado en determinación de gran variedad de compuestos, por ejemplo, proteínas presentes en la orina, cromatografía y análisis de hierro. (Hussain F, 2006; Oprea y col, 2016)

En la Figura 4 se observa la estructura química del ácido sulfosalicílico, el cual debido a la estabilidad que le otorga el anillo de benceno es de gran utilidad en la formación de

complejos (de ahí su alta utilización en determinación y análisis químico). Además, es altamente compatible con aniones y estructuras que puedan formar determinados complejos, debido a que posee incorporado en su estructura una buena cantidad de grupos OH que son fácilmente intercambiables (Morales, Toral, 2007). Esto también puede verse a través de los diferentes grupos funcionales y valores de pka que poseen cada uno de ellos, lo cual se observa a continuación en la Figura 5 y Tabla 2.

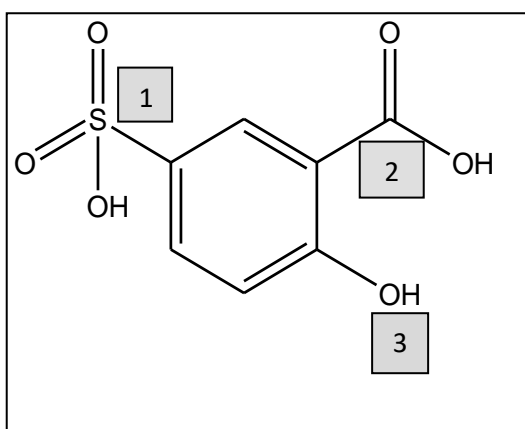


Figura 5: Grupos funcionales del ASS

Tabla 2: Valores de pka para grupos funcionales de ASS

Grupo Funcional	PKa
1	-----
2	2,43
3	11,67

En la Figura 5 se aprecian los distintos grupos funcionales del ácido sulfosalicílico, complementado en la Tabla 2 con sus valores de pka. Los grupos OH (2 y 3) poseen valores de pka muy característicos, los cuales le permiten participar en reacciones tanto en medio ácido como medio básico. También pueden ser agrupados por metales de transición formando complejos.

1.4 Antecedentes del Amoníaco

El amoníaco es un compuesto químico de nitrógeno cuya fórmula es NH_3 . A temperatura ambiente se encuentra en estado gaseoso, tiene un olor penetrante y es tóxico en cantidades excesivas, sin embargo, es un componente fundamental para el organismo de los seres humanos al formar parte del ciclo de la urea.

El amoníaco en solución es fundamental para el análisis químico, ya sea por sus propiedades alcalinas para estudios de pH como ligando de metales de transición para estudios de complejos, o incorporarlos para formar soluciones coloreadas altamente características, entre otros. También es ampliamente utilizado en la industria en productos textiles, productos de limpieza o para fabricación de abonos. En forma líquida debe ser manipulado con sumo cuidado, pues su contacto con la piel produce irritaciones o incluso quemaduras.

1.5 Espectrofotometría Derivada

La Espectrofotometría Derivada es un método avanzado de la espectrofotometría. Es una técnica que ha adquirido cada vez más relevancia en el campo del análisis químico,

permitiendo la determinación de una gran variedad de compuestos o mezclas de éstos, desde fármacos hasta elementos traza que se puedan encontrar en espectros de múltiples bandas solapadas o que posean interferentes (Toral, Orellana y Saldías, 2009).

Esta técnica se apoya en el uso de espectros derivados resultantes al derivar los espectros de absorción obtenidos por medio de espectroscopía de absorción molecular UV-Visible. Consiste en la representación y distribución gráfica del cociente diferencial $dA/d\lambda$ para la primera derivada, $d^2A/d\lambda^2$ para la segunda derivada, y así sucesivamente. Hoy en día este proceso se puede realizar fácilmente conectando el espectrofotómetro a un ordenador y almacenar digitalmente los datos obtenidos con softwares especializados para posteriormente obtener las diferentes derivadas del espectro de acuerdo con los requerimientos y características del experimento a realizar. En la figura 6 se pueden apreciar modelos de espectros derivados a fin de observar sus características.

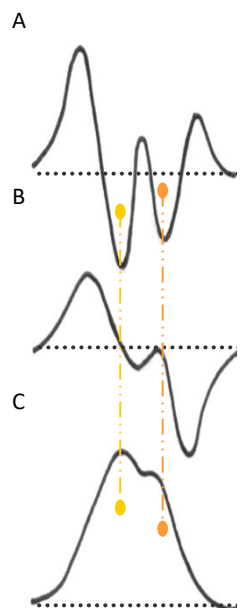


Figura 6: Conjunto de espectros a diferentes grados de derivación. A: 2da derivada; B: 1ra derivada; y C: Espectro clásico

A través de este tratamiento matemático de las señales, se pueden apreciar detalles en los espectros y datos que no pueden ser observados en un espectro normal o clásico y a través de esta información se hace posible determinar simultáneamente distintos analitos. Para ello debe considerarse el orden de la derivada, el ancho de banda, la distancia de separación entre cada pico y las razones señal/ruido de cada analito. (Toral M., Richter P 1999)

La Figura 6 A muestra un espectro de orden cero común, en el cual se observan 2 bandas bastante solapadas que hacen difícil la identificación.

En la primera derivada (Figura 6 B), los puntos de inflexión del espectro normal originan tanto un mínimo como un máximo, separados por una distancia

denominada amplitud. Y los puntos que interceptan con el eje X corresponde al valor de máxima absorción del espectro y se le denomina cruce-cero o zero crossing.

En la segunda derivada (Figura 6 A) los puntos de inflexión del espectro original se convierten en máximos que se llaman satélites y el máximo de absorción de dicho espectro pasa ahora a ser un mínimo. Los puntos de zero crossing, permiten identificar a una determinada longitud de onda, el analito en presencia de otro siempre y cuando el zero crossing de ambos no esté a más de 3 nm de distancia. Si continúa aumentando el orden de la derivada se pueden seguir observando estas características, sin embargo, la sensibilidad disminuye, así como la intensidad de la banda, y el ruido aumenta. La tercera o cuarta derivadas solo deben utilizarse si en el primer o segundo orden no se observan zonas características para uno u otro analito.

Este método se basa en los modelos matemáticos de Savitsky y Golay (Savitzky, A., Golay, 1964), que permite la derivación y suavizado del espectro por la resolución de un polinomio mediante la técnica de los mínimos cuadrados y se puede utilizar de forma sencilla solo con un espectro de A v/s λ . Las variables y el grado de derivación deben ser cuidadosamente optimizados para obtener una relación favorable, así como espectros bien resueltos que permitan la fácil identificación del compuesto a determinar.

1.6 Validación de Métodos Analíticos

Todos los métodos analíticos deben ser evaluados para asegurar que los resultados sean coherentes y produzcan resultados válidos según los objetivos planteados (Harris Daniel, 2001). Todo método cuantitativo exige para su validación, el cumplimiento de una serie de parámetros que son los siguientes:

Linealidad: Un método puede considerarse lineal si existe una relación directamente proporcional entre la intensidad de la señal o respuesta obtenida y la concentración del analito dentro de un rango definido. Esto se verifica mediante una curva de calibración, que sirve como referencia para la realización de estudios posteriores, de la cual se obtiene una ecuación de la recta que debe cumplir con la Ley de Beer. Otro criterio de linealidad comúnmente utilizado es el coeficiente de relación R^2 , que considerará el método como lineal si su valor es de al menos 0,99.

Precisión: Se refiere al grado de concordancia entre los resultados de mediciones obtenidas en una serie repetida de análisis sobre una muestra homogénea bajo condiciones establecidas (ISO 3534) y refleja los errores aleatorios que se producen durante la utilización del método. Criterios generalmente utilizados para demostrar la precisión del método son la Media y la Desviación Estándar del blanco, la cual se mide luego de realizar 11 repeticiones de un mismo blanco para el método utilizado.

$$\sigma = \frac{1}{n - 1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}$$

(1)

Donde:

n es el número total de muestras analizadas

x_1 es el valor numérico de una muestra.

μ es la media aritmética del conjunto de datos.

La precisión puede dividirse en dos variables: Repetibilidad, que se refiere a la concordancia de resultados utilizando una misma muestra bajo las mismas condiciones en un mismo equipo durante un determinado intervalo de tiempo. Y la Reproducibilidad que es el grado de concordancia de los resultados al utilizar una muestra en las mismas condiciones, pero en distintos equipos y diferentes períodos de tiempo. La Desviación estándar relativa puede dar cuenta de estos conceptos, ya que se calcula realizando repeticiones de una muestra sometida a exactamente las mismas condiciones experimentales.

$$DER = \frac{\sigma}{\mu}$$

(2)

Donde:

σ es la desviación estándar del blanco.

μ es la media aritmética de los resultados obtenidos.

Sensibilidad: Es la capacidad que tiene el método analítico de distinguir pequeñas variaciones de concentración. Esto se mide a través del límite de detección y límite de cuantificación.

El límite de detección es la menor concentración de una muestra o analito que el método es capaz de detectar de acuerdo a un procedimiento determinado. La señal de dicha muestra debe ser diferente a la de un blanco.

$$LD = \frac{3\sigma}{m}$$

(3)

Donde:

σ es la desviación estándar del blanco

m es la pendiente de la curva de calibración

Por otro lado, el límite de cuantificación da cuenta de la concentración mínima del analito que puede determinarse de forma precisa y exacta de acuerdo al método.

$$LD = \frac{10\sigma}{m}$$

(4)

Donde:

σ es la desviación estándar del blanco.

m es la pendiente de la curva de calibración.

Exactitud: Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos con respecto a un valor de referencia definido. Cada método analítico posee sus propias variables de referencia y un resultado cercano a dichos valores, dan cuenta de que el método utilizado puede perfectamente ser validado. Un criterio que puede ser utilizado para validar la exactitud, es el porcentaje de recuperación de la muestra, donde se establece una correlación entre un estándar previamente medido y la concentración añadida de una muestra bajo las condiciones establecidas por el método.

$$\% \text{ recuperación} = \frac{\text{Concentración de la muestra añadida}}{\text{Concentración estándar de la muestra}} \times 100$$

(5)

La concentración de la muestra añadida se refiere a una repetición de una muestra determinada bajo las mismas condiciones experimentales.

La concentración estándar de la muestra, es la concentración del analito medida en la curva de calibración, la cual se utiliza como patrón.

Selectividad: Es la capacidad que tiene el método analítico de medir en forma exacta una muestra en presencia de otras sustancias o analitos que pueden interferir en ella y por consiguiente, en el método. Para ello, es necesario hacer un análisis exhaustivo estudiando los posibles interferentes que pueda poseer la matriz y añadirlas en cada muestra de acuerdo a las condiciones establecidas y comparar sus resultados con los estándares.

1.7 Extracción en Fase Sólida

La extracción en fase sólida (SPE) es un método frecuentemente utilizado en el campo de la química, que permite medir en concentraciones más bajas en relación a la medición directa en fase acuosa.

Las resinas de intercambio ya sean catiónicas o aniónicas se han utilizado frecuentemente en los últimos años para una gran variedad de propósitos. Desde la extracción de contaminantes en el agua hasta la identificación de componentes como drogas y fármacos. A través de estas resinas, los compuestos pueden ser preconcentrados para posteriores análisis, lo cual es muy ventajoso, ya que permite obtener límites de cuantificación más bajos, llegando hasta $\mu\text{g/L}$ o incluso ng/L (Toral & col, 2013).

Las técnicas de medición más comunes para este tipo de experimentos son la espectroscopía de absorción atómica (Dasbasi T, Sacmasi S, 2015) y la cromatografía (Richter P., Varcarcel L.1992). No obstante, la espectroscopía de absorción UV-visible ofrece un método sencillo y rápido además de otorgar resultados exactos y representativos gracias a la gran cantidad de información que se puede obtener a partir de los espectros, tales como identificación de compuestos, pka, absorbatividad molar, entre otros.

El hierro puede formar complejos con ácido sulfosalicílico (ASS) tanto a pH ácido donde se encuentra en estado de oxidación III como a pH básico donde están presentes ambos estados del metal (llamado hierro total) (Toral, M.I., Vargas, T., 2005). Estos complejos poseen cargas electrónicas negativas que permiten el uso de resinas de intercambio aniónico para ser preconcentrados y así poder ser determinados directamente

en fase sólida con bastante eficacia, ya que al preconcentrarlos, se pueden obtener límites de detección y cuantificación más bajos.

Por todo esto, se eligió el método de determinación por espectroscopía de UV-Visible, previa extracción de Fe en una resina de intercambio aniónico que facilite la formación del complejo Fe-ASS para su medición. Finalmente, con los espectros obtenidos, determinar sus características, parámetros analíticos y su aplicación en distintos tipos de agua potable.

En este Seminario de Título se propone un método para la identificación, preconcentración y cuantificación de Hierro III y/o Hierro total en diversos tipos de agua potable y naturales por medio de la formación de un complejo con ácido sulfosalicílico (ASS), el cual se preconcentra con una resina de intercambio aniónico llamada AG 2-x8 de BIORAD.

Este procedimiento será optimizado tanto en medio ácido como medio básico, para luego ser aplicado en aguas potables y naturales para su validación.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo General

-Determinar Fe III y/o Fe total en agua potable y naturales, basado en la formación y extracción de los correspondientes complejos con ASS en fase sólida y evaluado por espectrofotometría UV-visible.

1.8.2 Objetivos específicos

- Realizar el estudio previo del complejo Fe-ASS en solución tanto en medio ácido como en medio básico para analizar sus parámetros analíticos y viabilidad del método.
- Determinar las condiciones óptimas de variables químicas y de preconcentración, tales como pH, cantidad de ligante, cantidad de resina, y volumen total de solución.
- Obtener los parámetros analíticos, como ecuación de la recta de la curva de calibración, límite de detección, límite de cuantificación, repetitividad, reproducibilidad y porcentaje de recuperación.
- Estudiar los posibles interferentes para las muestras (principalmente otros metales presentes como calcio, magnesio, cobre, etc.)
- Aplicar el método en diferentes medios, como agua potable y naturales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

- Matraces de aforo desde 10 mL hasta 250 mL
- Vasos de precipitado desde 25 mL hasta 1000 mL
- Celdas de cuarzo de paso óptico de 10 mm y 1 mm
- Portador de celdas
- Micropipetas Brand de 10-1000 μ L y 1-10 mL
- Puntas de 10-1000 μ L y 1-10 mL

2.2 Aparatos e Instrumentos

- Agitadores térmicos Stuart
- Balanza analítica Sartorius R2000 de sensibilidad de hasta 10 μ g
- Espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 1603 conectado a una PC con el programa UV PC para realizar el barrido de espectros.
- Set de agitadores térmicos Stuart CB162
- Centrifugadora Merck 5430
- Mezclador Vortex Vision KMC-1300V

2.3 Analitos

- Ácido 5-sulfosalicílico dihidratado UN2585 99% de pureza
- Amoníaco en solución 25% 13,38 M
- Solución Fe estándar 1000 ppm Merck 9972 Tritisol
- Solución Co estándar 1000 ppm Merck 1,09986 Tritisol
- Solución Cu estándar 1000 ppm Merck Tritisol
- Solución Zn estándar 1000 ppm Merck 1,09953 Tritisol
- Solución Mg estándar 1000 ppm Merck 1,09949 Tritisol
- Solución Ca estándar 1000 ppm Merck 1,09943 Tritisol
- Solución buffer ácido monocloroacético 0,1M en presencia de NaOH pH= 3
- Solución NaOH 1 M
- Na₂SO₄ Merck 99,0% pureza
- NaF Merck 99,0% pureza
- NaCl Merck 99,0% pureza
- KNO₃ Merck 99,0% pureza

2.4 Procedimientos

2.4.1 Preparación de Soluciones

- Solución de ácido sulfosalicílico (ASS) al 10% p/v: Se preparó masando 25 g de Ácido 5-sulfosalicílico dihidratado UN2585 99% de pureza, los cuales se disolvieron con agua destilada y se aforaron hasta 250 mL en un matraz de aforo correspondiente.
- Solución de ácido sulfosalicílico (ASS) al 2,5% p/v: Se preparó masando 6,25 g de Ácido 5-sulfosalicílico dihidratado UN2585 99% de pureza, los cuales se disolvieron con agua destilada y se aforaron hasta 250 mL en un matraz de aforo correspondiente.
- Solución de Fe estándar 100 ppm: Se preparó añadiendo una alícuota de 10 mL de solución Fe estándar 1000 ppm Merck 9972 Tritisol, la cual se aforó hasta 100 mL con agua destilada en un matraz de aforo correspondiente.
- Solución de Cu estándar 100 ppm: Se preparó añadiendo una alícuota de 10 mL de solución Cu estándar 1000 ppm Merck Tritisol, la cual se aforó hasta 100 mL con agua destilada en un matraz de aforo correspondiente.
- Solución de Na_2SO_4 1000 ppm: Se preparó masando 0,074 g de Na_2SO_4 Merck 99,0% pureza, los cuales se disolvieron y aforaron en un matraz de 50 mL con agua destilada.

- Solución de NaF 1000 ppm: Se preparó masando 0,1105 g de NaF Merck 99,0% pureza, los cuales se disolvieron y aforaron en un matraz de 50 mL con agua destilada.
- Solución de NaCl 1000 ppm: Se preparó masando 0,076 g de NaCl Merck 99,0% pureza, los cuales se disolvieron y aforaron en un matraz de 50 mL con agua destilada.
- Solución de KNO₃ 1000 ppm: Se preparó masando 0,0813 g de KNO₃ Merck 99,0% pureza, los cuales se disolvieron y aforaron en un matraz de 50 mL con agua destilada.

2.4.2 Determinación de Fe(III) en medio ácido en solución (pH = 3)

Se prepararon diferentes muestras de Hierro en agua destilada a distintas concentraciones (llevadas a 100 mL total de solución). A cada muestra se agregaron 6 mL de ASS al 10% p/v y se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.3 Determinación de Fe_{total} en medio básico en solución (pH= 10)

Se prepararon diferentes muestras de Fe en agua destilada a diferentes concentraciones de Fe_{total} en 100 mL total de solución). A cada muestra se le agregaron 6 mL de ASS al 10% p/v y 3 mL de NH₃ 12,66 M. Posteriormente se midieron por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.4 Extracción de Fe(III) en fase sólida y medio ácido

2.4.4.1 Optimización de Variables Químicas

Se prepararon diferentes muestras de Hierro en agua potable a distintas concentraciones. A cada muestra se agregaron 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v y 3 mL de buffer de ácido monocloroacético 0,1 M y se llevó a 100 mL de solución total. A todas se agregaron 125 mg de resina aniónica AG 2-x8 de BIORAD. Cada muestra se agitó durante 1 hora y finalmente se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.4.1.1 Optimización del ASS

Se realizó el mismo procedimiento general, cambiando solamente la cantidad de ASS agregada en cada muestra. Se prepararon muestras con 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 y 0,75 mL.

2.4.4.1.2 Optimización del buffer.

El procedimiento general es el mismo, solo se cambió la cantidad de ácido monocloroacético agregada en cada muestra. Se prepararon muestras con 1,2,3 y 4 mL.

2.4.4.1.3 Optimización de la resina

Se realizó el mismo procedimiento general, cambiando solamente la cantidad de resina aniónica agregada en cada muestra. Las muestras preparadas eran de 100, 125, 150 y 175 mg.

2.4.4.1.4 Optimización del volumen de solución.

El procedimiento general es el mismo, solo se cambió la cantidad de volumen total de solución. Estas muestras fueron con 100, 200, 250 y 300 mL.

2.4.4.2 Curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS

Se prepararon muestras de Fe en agua destilada. Para ello, a cada muestra se agregó Fe en diferentes alícuotas: 200, 300, 400, 500 y 600 ppb. Luego se adicionaron 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v y 3 mL de buffer de ácido monocloroacético 0,1 M y se llevó a 100 mL total de solución. A todas se agregaron 125 mg de resina aniónica AG 2-x8 de BIORAD. Se agitó cada muestra durante 1 hora y finalmente se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.4.3 Determinación de parámetros analíticos

2.4.4.3.1 Desviación estándar del blanco

Se prepararon 11 muestras a repetición. En cada muestra se agregó 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético 0,1 M y se llevó a 100 mL total de solución. Posteriormente, 125 mg de resina aniónica AG 2-x8 de BIORAD fueron añadidos. Cada solución de muestra se agitó durante 1 hora y finalmente se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.4.3.2 Desviación estándar relativa

Se prepararon 5 muestras a repetición. En cada muestra se agregó 300 ppb de Fe, luego 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético 0,1 M y se llevó a 100 mL total de solución. Posteriormente, 125 mg de resina aniónica AG 2-x8 de BIORAD fueron añadidos. Cada solución de muestra se agitó durante 1 hora y finalmente se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.4.4 Estudio de Interferentes

Se realizó un estudio de interferencia de diversos grupos de iones presentes en agua potable. Esto, a partir de muestras estándar de 300 ppb de Fe y se separaron en grupos:

- Otros metales de transición: En este estudio se prepararon muestras de Fe a 300 ppb de concentración, pero añadiendo alícuotas crecientes de soluciones individuales de estándares de Co, Cu, Ni y Zn (1000 ppm). Luego se siguió el procedimiento general y las muestras se midieron en espectrofotometría UV-visible.
- Manganeso: Se preparó una solución estándar de Mn 1000 ppm, masando 0,39737g de $MnCl_2$, y luego se prepararon muestras de Fe iguales agregando alícuotas crecientes de solución estándar de Mn 1000 ppm.
- Metales alcalinos: Se prepararon muestras de Fe a una misma concentración, añadiendo alícuotas crecientes de soluciones estándar de Ca y Mg, y alícuotas crecientes de una solución de NaOH 1M.
- Aniones: Se prepararon muestras de Fe a las que se agregaron por separado alícuotas crecientes de soluciones de $NaHCO_3$, NaF, KNO_3 , de NaCl y de Na_2SO_4 (cada una a partir de estándares de 1000 ppm)

2.4.4.5 Aplicación del Método (Método de Adición Estándar)

Se siguió el procedimiento general, se prepararon muestras de Fe(III) en agua potable de diferentes zonas: del Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, ubicada

en la comuna de Macul, en diferentes condiciones climatológicas, en clima templado y posterior a un día lluvioso, de la comuna de Quinta Normal, y de un sector de construcción cercano al campus Juan Gomez Millas de la Universidad de Chile. Estas muestras se prepararon a distintas concentraciones, más una muestra adicional sin Fe. Estas muestras se midieron por espectrofotometría UV-Visible luego de una hora de agitación. Se hizo una repetición de éstas cada vez.

2.4.5 Extracción de Fe_{total} en fase sólida (pH= 10)

Se prepararon diferentes muestras de Fe en agua potable a diferentes concentraciones (en 100 mL total de solución). A cada muestra se le agregaron 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v y 3 mL de NH_3 12,66 M. Luego se les añadieron 125 mg de resina aniónica AG 2-x8 de BIORAD, se agitaron por 1 hora y se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

2.4.5.1 Centrifugación de la muestra

El procedimiento general se repitió. Se prepararon de 3 a 5 muestras de Fe repetidas, con 300 ppb en cada una. Se agitaron las muestras por 10 minutos hasta ver turbiedad, se centrifugaron por 20 minutos a 7500 rpm y se separó el sobrenadante. Luego se les agregaron 125 mg de resina aniónica, se agitaron una vez más por una hora y finalmente se midieron los espectros por espectrofotometría UV-Vis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación de Fe(III) en medio ácido en solución (pH= 3)

El Fe(III) con ASS en medio ácido forma un complejo de un color rojizo intenso, el cual absorbe a alto campo en el espectro UV-Vis. La unión con el ASS es inmediata y requiere agitación de no más de 1 minuto, por cual posteriormente la señal puede ser medida en el espectrofotómetro.

3.1.1 Estudios previos

De acuerdo a los parámetros analizados en los trabajos realizados por Paipa, Poblete y Toral, (Paipa, Poblete y Toral, 2006) se tomaron en cuenta para los estudios previos con el fin de replicar la eficacia en la obtención del complejo Fe-ASS. Por ello, se optó por realizar la curva de calibración y obtener los parámetros analíticos asociados, estos resultados pueden verse en las Figuras 7 y 8.

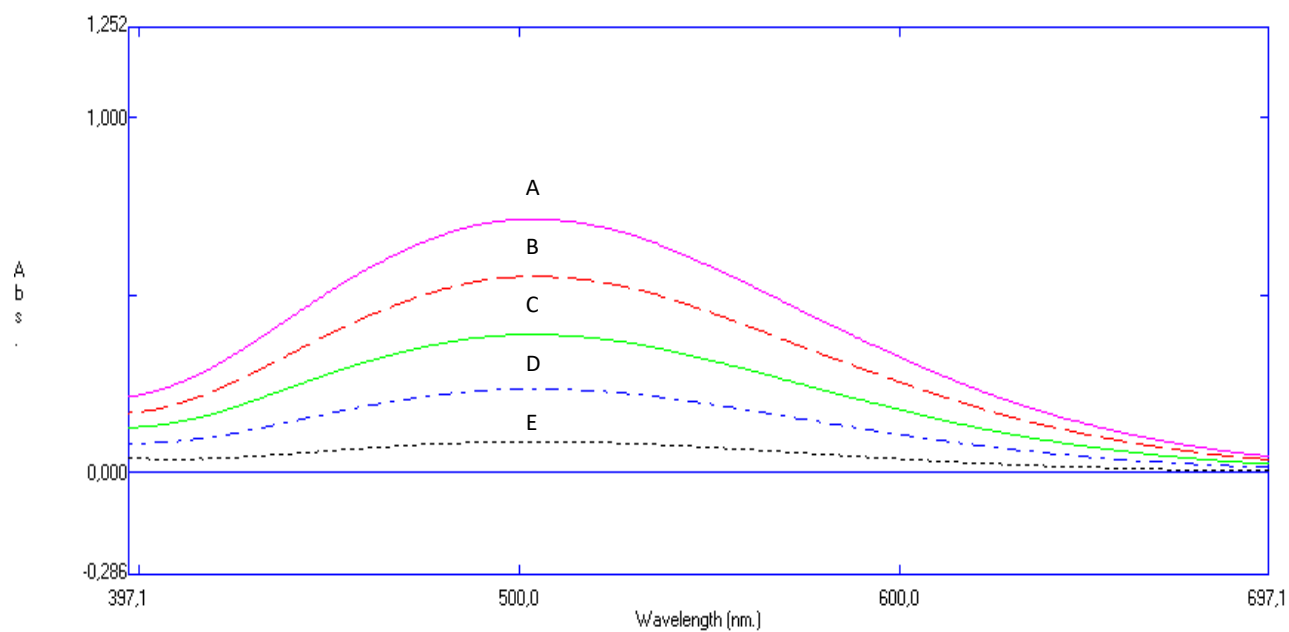


Figura 7: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en solución a diferentes concentraciones. A: 5 ppm; B:10 ppm; C: 15 ppm; D: 20 ppm y E: 25 ppm con 6 mL ASS concentración 10% p/v a pH = 3.

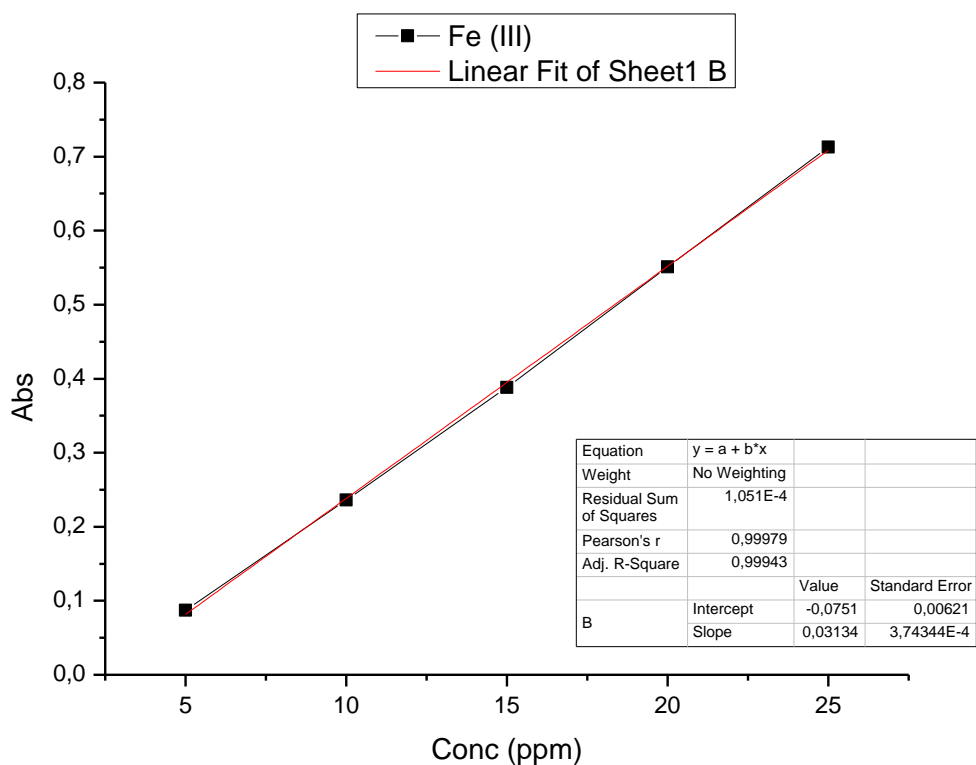


Figura 8: Curva de calibración Fe (III)-ASS en solución.

Observando los espectros de la Figura 7, éstos dan cuenta que a mayor concentración, el valor de absorbancia aumenta proporcionalmente, cuyo máximo de absorbancia se da a 503 nm. Las bandas son anchas pero bien definidas, obteniendo señales nítidas. Posteriormente en la Figura 8 se observa que la linealidad se mantiene durante todo el rango de medición, cumpliendo con la Ley de Beer. La ecuación de la recta resultante es:

$$Y = 0,031x - 0,075.$$

Donde:

“Y” representa el valor de absorbancia de la muestra;

0,031 es la pendiente de la ecuación;

“X” es la concentración de la muestra en mg/L (ppm); y

0,075 es el intercepto con el eje

Posteriormente, para estas mismas soluciones se obtuvieron las segundas derivadas de los espectros (Figura 9), con el objeto de tener información preliminar para posibles determinaciones simultáneas de otros iones. Se utilizaron las segundas derivadas debido a que presenta mayor resolución espectral.

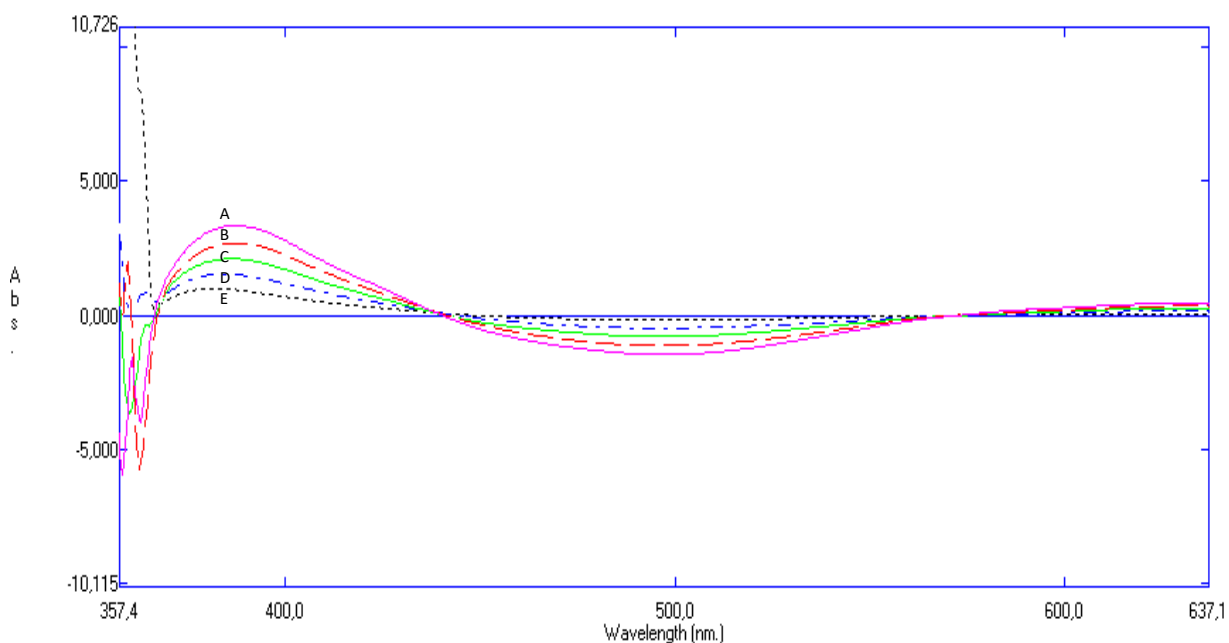


Figura 9: Segunda derivada de espectros de complejo Fe(III)-ASS, bajo las mismas condiciones presentadas en la Figura 6. A: 5 ppm; B:10 ppm; C: 15 ppm; D: 20 ppm y E: 25 ppm.

En la Figura 9, se aprecia la convergencia de todos los puntos de la curva a 416,5 nm, lo cual se conoce como “zero crossing” y a través de éste, podría ser posible la determinación

de otros iones en medio ácido en presencia de Fe(III), dependiendo de la formación de sus correspondientes complejos y de sus conductas espectrales. Por otra parte, en ausencia de otros iones, Fe(III) podría ser determinado a 391.5 nm y 503 nm, cuya curva de calibración se muestra en la Figura 8. Además, otro ion complejo con ASS, que presenta zero crossing en zonas adecuadas donde Fe(III) podría permitir una determinación simultánea, siempre que los valores de “zero crossing” estén separados a una distancia igual o mayor a 3 nm.

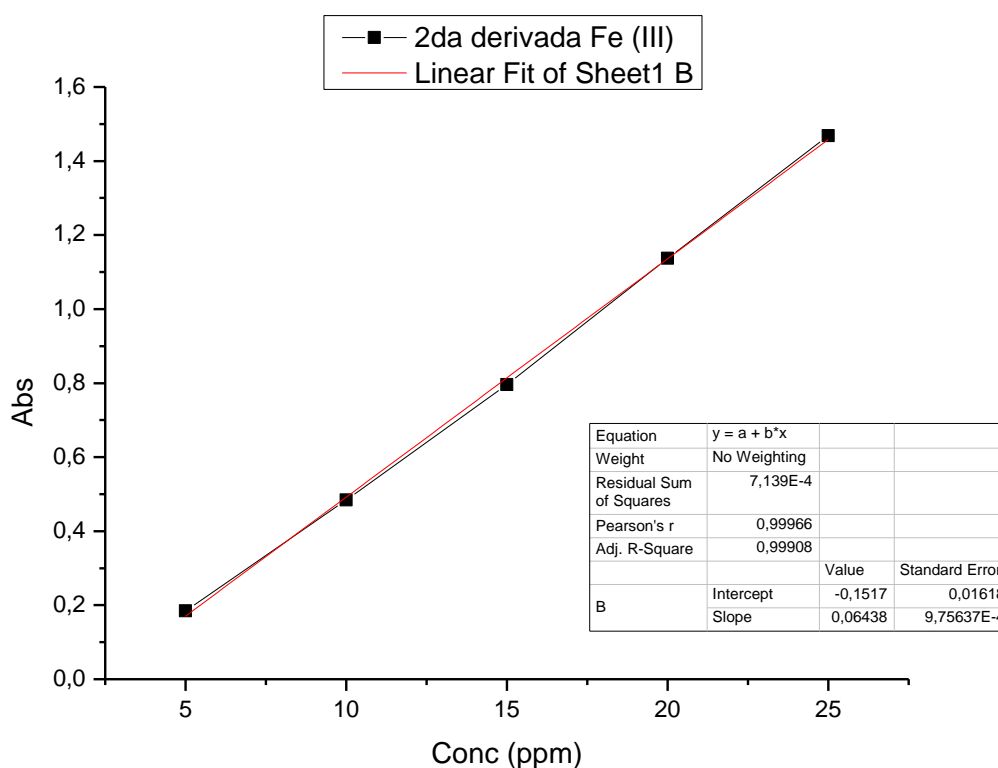


Figura 10: Curva de calibración correspondiente a la segunda derivada de los complejos de Fe (III)-ASS en medio ácido a 503 nm.

De acuerdo a los resultados de la Figura 10, muestra la factibilidad de determinar Fe(III), utilizando la segunda derivada del espectro, dando la posibilidad, mencionado anteriormente, de hacer determinaciones simultaneas con otros iones metálicos, Se postuló la posibilidad de formar un complejo utilizando Cu(II)-ASS, no obstante, fue inmediatamente descartado, ya que no es capaz de reaccionar con el ASS en medio ácido, por lo tanto, no es posible hacer una determinación simultánea de ambos metales, por otra parte, esto indica que el Cu(II) no interfiere en la formación del complejo Fe(III)-ASS.

3.1.2 Determinación de Parámetros Analíticos

Con el objeto de determinar los límites de detección (LD) y límite de cuantificación (LC), en primera instancia se determinó la desviación estándar (σ) de los blancos de reactivos de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores para calcular la desviación estándar de blanco evaluado a 503 nm.

N° muestra	Absorbancia (503 nm)
1	0,005
2	0,007
3	0,002
4	0,003
5	0,002
6	0,003
7	0,005
8	0,003
9	0,002
10	0,006
11	0,005

Utilizando los valores presentados en la Tabla 3 y la fórmula (1), se calculó la desviación estándar del blanco.

$$\sigma = 1,76 \times 10^{-3}.$$

Luego, utilizando la desviación estándar obtenida y la pendiente de la curva de calibración, se calculó el límite de detección utilizando la fórmula (2).

$$LD = 0,168 \text{ ppm}$$

Utilizando estos mismos valores, se calculó también el límite de cuantificación mediante la ecuación (3).

$$LC = 0,561 \text{ ppm.}$$

Luego se analizaron la desviación estándar relativa y el porcentaje de recuperación, esto puede verse en la Figura 11

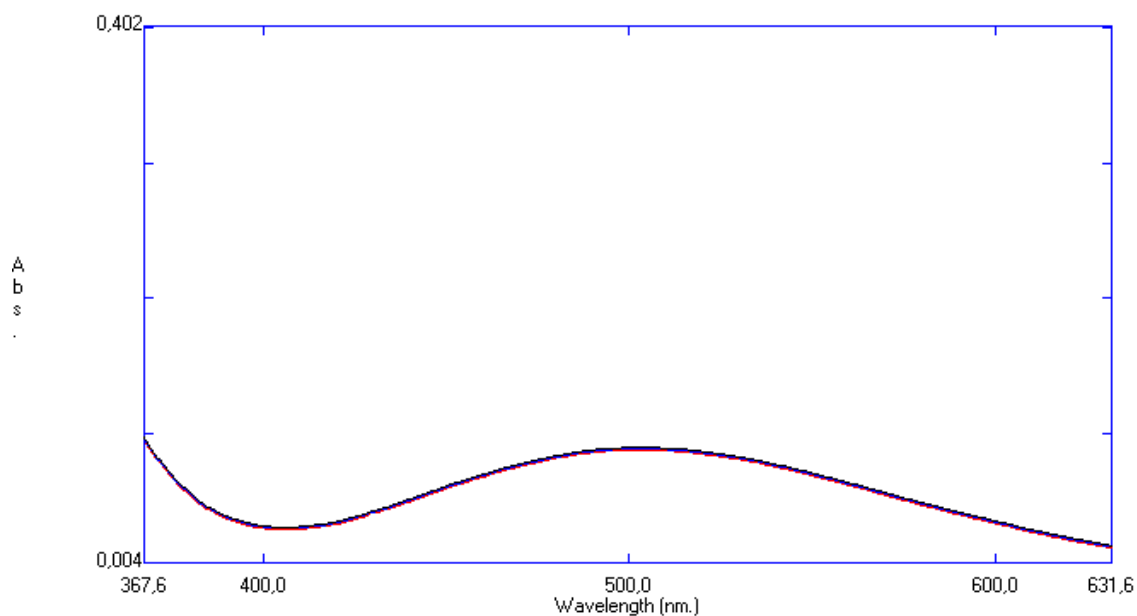


Figura 11: Espectros de Fe(III)-ASS a 5 ppm de concentración, 6 mL de ASS al 10% p/v de concentración a pH= 3.

Tabla 4: Valores de absorbancia para muestras de complejo Fe(III)-ASS 5 ppm de concentración.

Muestra	Absorbancia
1	0,085
2	0,087
3	0,087
4	0,086

La Figura 11 muestra 4 repeticiones del complejo Fe-ASS a pH ácido, cuyos valores obtenidos se ven en la Tabla 4. Estos valores fueron utilizados en la ecuación (4) para calcular la desviación estándar relativa de Fe III.

$$\text{DER} = 0,51\%$$

Finalmente se calcula el porcentaje de recuperación utilizando la fórmula (5)

$$\% \text{ recuperación} = 99,1\%$$

Con los resultados obtenidos se observa que los límites de detección y especialmente el de cuantificación, son bastante altos incluso superando la NCh 409. Sin embargo, el porcentaje de recuperación de la muestra es muy cercana al total, demostrando la eficacia del método.

3.2 Determinación de Fe_{total} en medio básico en solución (pH= 10)

El ASS también puede reaccionar con Fe(II) y Fe(III) a altos valores de pH, lo cual requiere de un medio básico para lograr dicha reacción, por lo que en este caso se utilizó NH_3 concentrado, pudiendo así determinar Fe_{total} . El complejo obtenido en medio alcalino es de color amarillo intenso, éste se forma con suma rapidez una vez agregado el NH_3 , lo que permite una inmediata medición y análisis.

3.2.1 Estudios previos.

De acuerdo a estudios previos del complejo Fe_{total} -ASS mediante la curva de calibración y la obtención de sus parámetros analíticos. Esto puede verse en la Figura 12, así como su gráfico en la Figura 13.

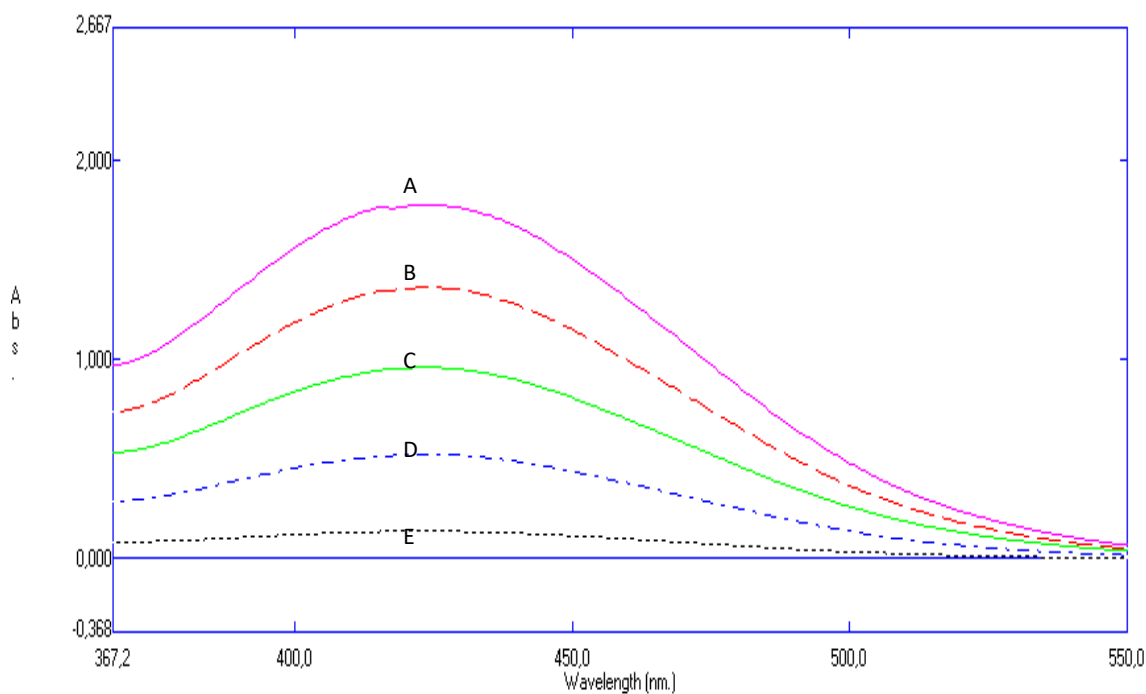


Figura 12: Espectros de complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ a diferentes concentraciones. A: 5 ppm; B:10 ppm; C: 15 ppm; D: 20 ppm y E: 25 ppm con 6 mL de ASS concentración 10% p/v y 3 mL de amoníaco concentrado a $\text{pH} = 10$.

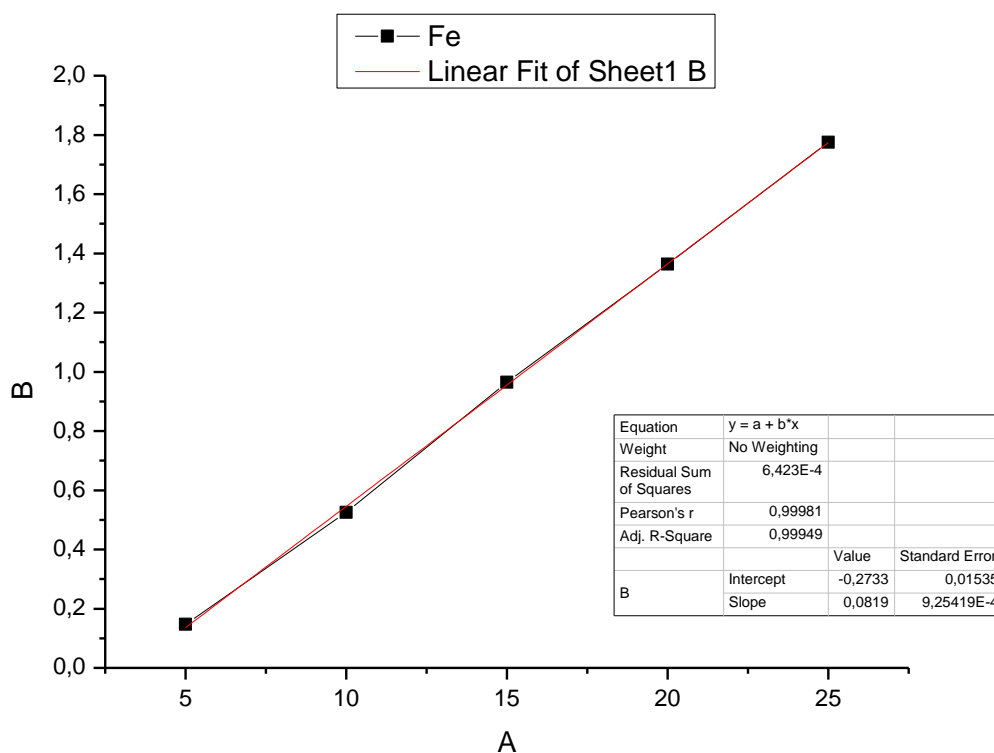


Figura 13: Curva de calibración Fe total en solución a $\text{pH} = 10$.

En el espectro de la Figura 12 se observa un comportamiento similar al visto en medio ácido (Figura 7), sin embargo, los valores de absorbancia son mucho mayores bajo estas condiciones. Otro dato relevante, al cambiar el pH del sistema, el máximo de absorbancia también cambia y se presenta a 422,5 nm, lo que puede atribuirse a la formación de un complejo diferente al que se observa en medio ácido.

Luego, con respecto a la curva de calibración obtenida con los valores obtenidos en la Figura 13, se aprecia también una buena linealidad, por lo cual la Ley de Beer se cumple, permitiendo que mediante regresión lineal obtener la siguiente ecuación de la recta:

$$y = 0,082x - 0,273$$

Donde:

“Y” representa el valor de absorbancia de la muestra;

0,082 es la pendiente de la ecuación;

“X” es la concentración de la muestra en mg/L (ppm); y

0,273 es el intercepto con el eje y.

Posteriormente se obtuvo la segunda derivada de las mismas soluciones medidas previamente, esto se observa en la Figura 14.

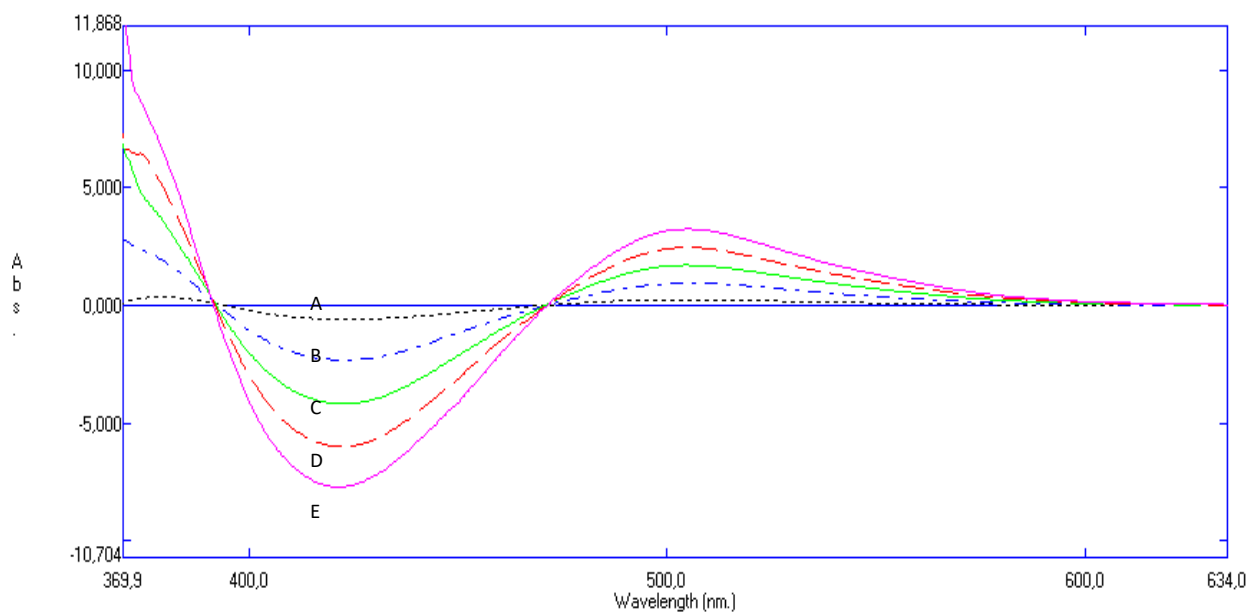


Figura 14: Segunda derivada de espectros de complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ a diferentes concentraciones vistos en la Figura 13, con 6 mL ASS al 10% p/v de concentración, 3 mL de NH_3 concentrado a $\text{pH} = 10$. A: 5 ppm; B: 10 ppm; C: 15 ppm; D: 20 ppm y E: 25 ppm con 6 mL de ASS concentración 10% p/v y 3 mL de amoníaco concentrado a $\text{pH} = 10$.

Similar a la Figura 9, se obtuvo la Segunda derivada del espectro de la curva de calibración para las muestras de Fe en medio básico (Figura 13), en donde se observan dos puntos de convergencia, es decir, “zero crossing”, los cuales se observan a 391,5 nm y a 470,5 nm. El uso de uno de ellos dependerá de la segunda derivada de otro complejo o compuesto de acuerdo a sus características espectrales correspondientes. Estos resultados también se pueden apreciar por medio de un gráfico, como puede verse en la Figura 15.

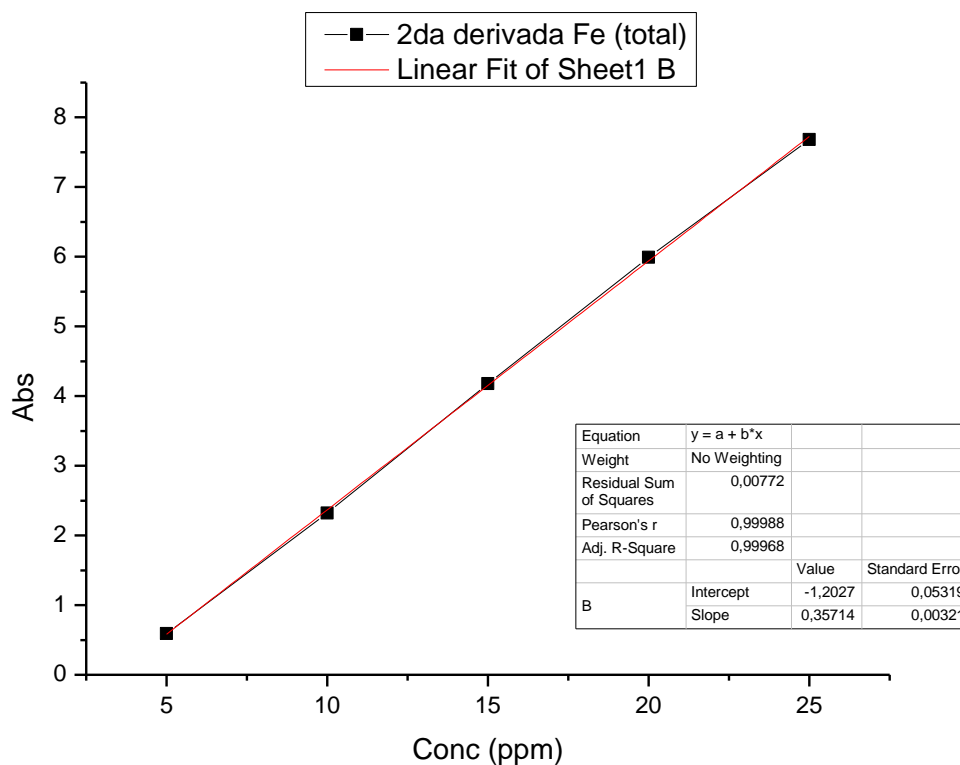


Figura 15: 2da derivada curva de calibración Fe total en solución.

Con los resultados vistos en la Figura 15, se aprecia que el método también permite la factibilidad de obtener el complejo, en este caso Fe_{total} -ASS de manera muy factible y eficaz, por lo que se puede trabajar tanto en medio ácido como en medio básico.

3.2.2 Determinación de Parámetros Analíticos

Similar al procedimiento visto en la sección 3.1.2, se determinaron los parámetros analíticos para el complejo Fe-ASS en medio básico para obtener el LD y el LC de dicho sistema.

En primer lugar, se obtuvo la desviación estándar del blanco.

Tabla 5: Valores para desviación estándar de blanco en curva de calibración de Fe total en solución.

N° muestra	Absorbancia (381nm)
1	0,007
2	0,006
3	0,011
4	0,010
5	0,005
6	0,005
7	0,010
8	0,005
9	0,007
10	0,013
11	0,004

Utilizando los valores presentados en la Tabla 5 y utilizando la fórmula (1), se calculó la desviación estándar del blanco.

$$\sigma = 2,162 \times 10^{-3}$$

Luego, utilizando la desviación estándar obtenida y la pendiente de la curva de calibración, se calculó el límite de detección mediante la ecuación (2).

LD = 0,083 ppm

Utilizando estos mismos valores, se calculó también el límite de cuantificación con la ecuación (3).

LC = 0,28 ppm.

El análisis continuó con la obtención de la desviación estándar relativa, como se puede observar en la Figura 16, así como la Tabla 6.

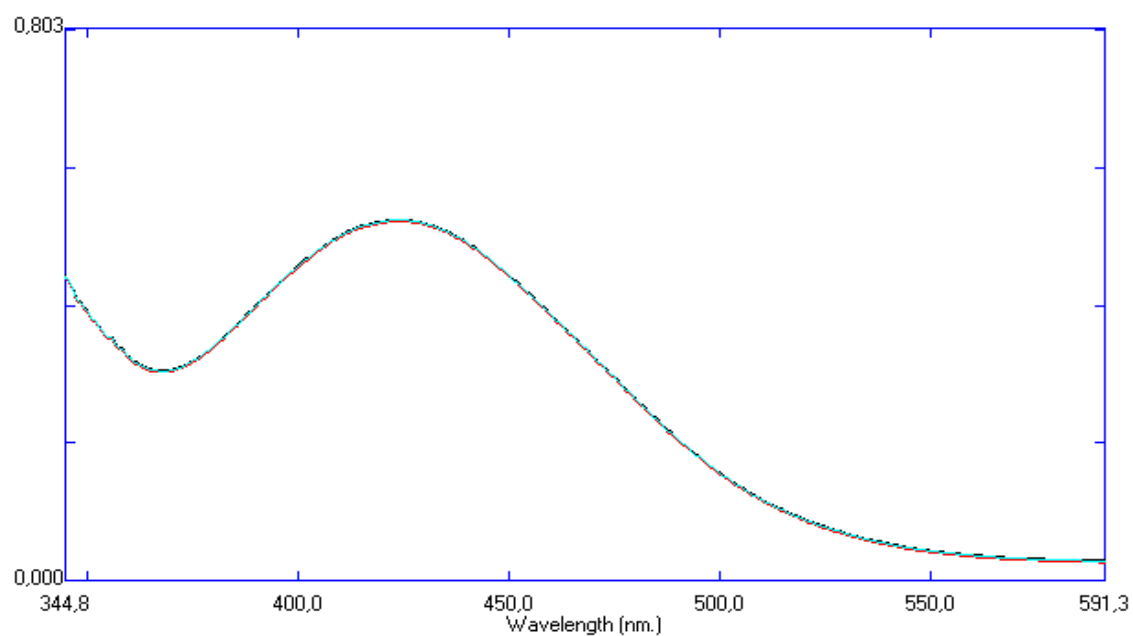


Figura 16: Espectros de Fe-ASS a 10 ppm de concentración a pH= 10.

Tabla 6: Valores de absorbancia para muestras del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ a 10 ppm de concentración.

Muestra	Absorbancia
1	0,522
2	0,524
3	0,525
4	0,524

La Figura 16 muestra 4 repeticiones del complejo Fe-ASS a pH ácido, cuyos valores obtenidos se ven en la tabla 6. Estos valores fueron utilizados en la ecuación (4) para calcular la desviación estándar relativa de Fe_{total} .

$$\text{DER} = 0,41\%$$

Con estos resultados se obtiene el porcentaje de recuperación acorde a la fórmula (5).

$$\% \text{ recuperación} = 99,76\%$$

Los límites de detección y cuantificación del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ se dieron valores más bajos que los de medio ácido, sin embargo, un límite de cuantificación de 0,28 ppm sigue siendo demasiado alto, estando al borde de lo establecido por la Norma Chilena (0,3 ppm).

La recuperación de Fe del sistema es casi total.

El Cu(II) también reacciona con el ASS a valores altos de pH, formando un complejo, el cual se evaluó para analizar su factibilidad de ser determinado junto al Fe_{total} y observar posibles interferencias.

El complejo Cu(II)-ASS es de color verde intenso. Este complejo, similar a los de Fe(II), se forma con extrema rapidez al agregar NH_3 y es posible de medir y analizar en cortos períodos de tiempo (Y. Yamini, A. Tamaddon, 1999). La Figura 17 muestra su comportamiento espectral a diferentes concentraciones.

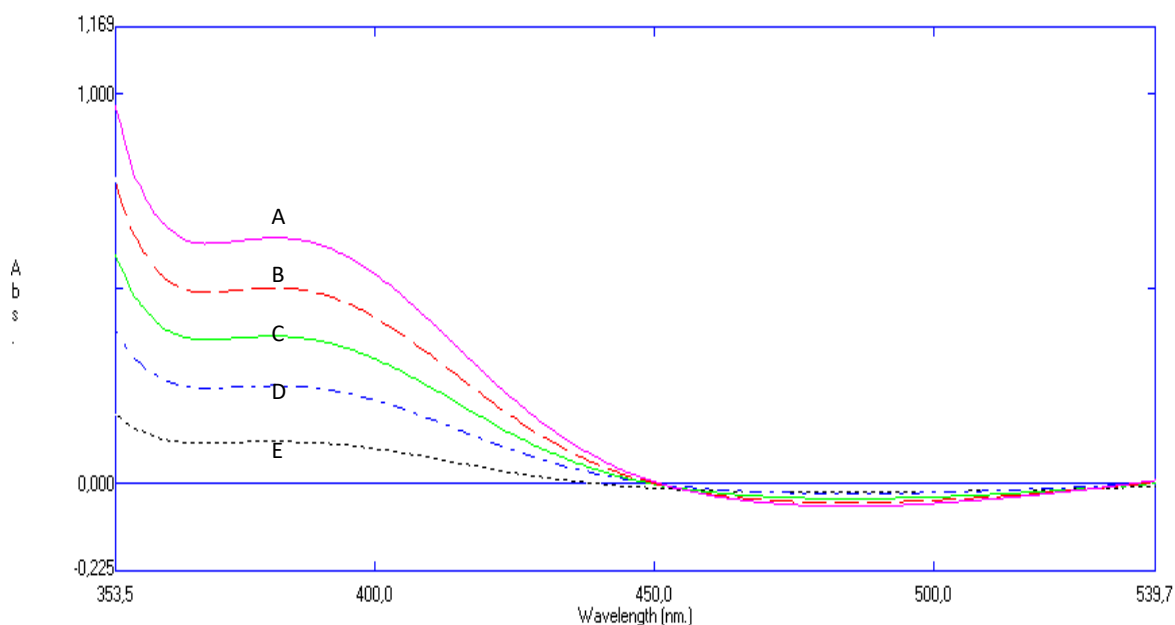


Figura 17: Espectro de Cu(II)-ASS a diferentes concentraciones con ASS concentración 6 mL 10% p/v y pH= 10. A: 50 ppm; B: 100 ppm; C: 150 ppm; D: 200 ppm y E: 250 ppm.

Las señales analíticas del complejo Cu-ASS se comportan similar a su contraparte con Fe, mostrando señales cada vez más intensas según el aumento de la concentración. El máximo de absorbancia se da a 390,5 nm.

Luego se obtuvieron la señal las segundas derivadas de los datos obtenidos mostradas en la Figura 17. En la Figura 18 se muestran las segundas derivadas de ambos complejos estudiados.

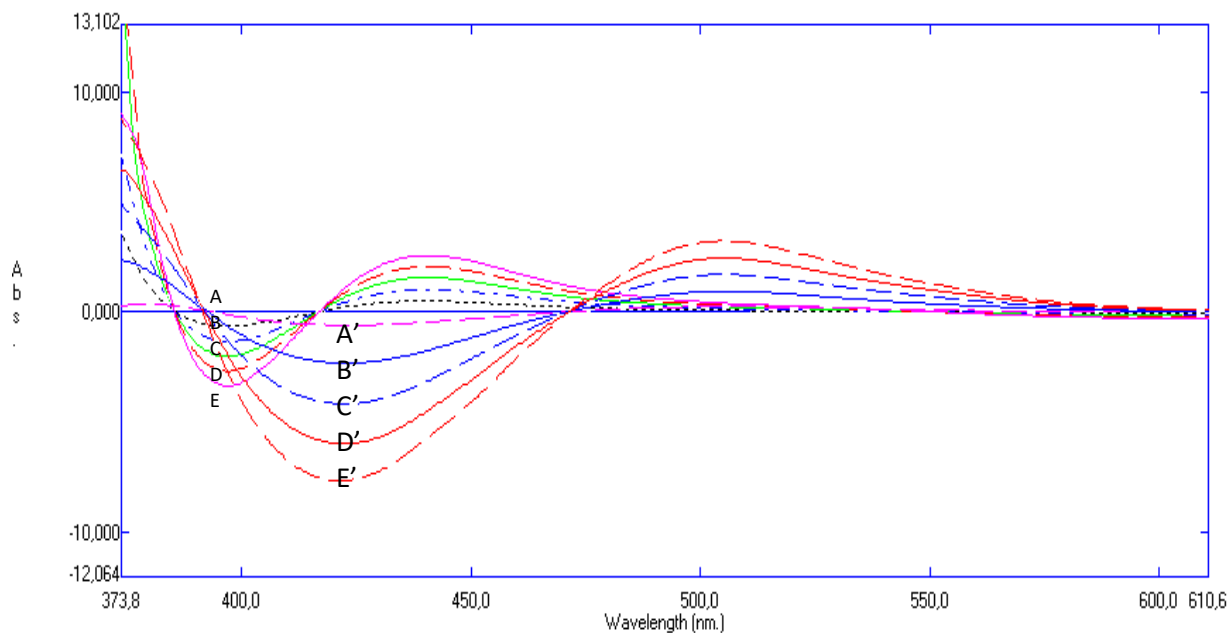


Figura 18: Espectros en simultáneo de $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ y Cu(II)-ASS a diferentes concentraciones en las condiciones presentadas y mostradas de acuerdo a las figuras 14 y 17. A: 5 ppm Fe; B: 10 ppm Fe; C: 15 ppm Fe; D: 20 ppm Fe; E: 25 ppm Fe; A': 50 ppm Cu; B': 100 ppm Cu; C': 150 ppm Cu; D': 200 ppm Cu; E': 250 ppm

Las Figuras 17 y 18 muestran que el complejo Fe_{total} con ASS se forma también en presencia de Cu(II)-ASS (Yamini, Hejazi, 2003), dando una respuesta que permite realizar una determinación simultánea a 416,5 nm y 470,5 nm, respectivamente.

Los LC calculados para ambos medios dieron como resultado ser más altos los que requiere por la norma, y se concluyó que el método en solución presenta una sensibilidad

insuficiente. Razón por la cual se optó por trabajar incorporando un proceso de extracción en fase sólida previa a la medida instrumental, lo cual incrementa la sensibilidad del método.

3.3 Extracción del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida en medio ácido (pH= 3)

Incorporando la resina de intercambio aniónico AG 2-X8 de BIORAD al sistema, se observa la retención del complejo Fe(III)-ASS en la fase sólida, la cual adquiere un color rojizo, cuya coloración se intensifica a medida que la concentración aumenta. La resina se intercambia con el grupo sulfónico del ASS (Figura 5), dando origen a un complejo tipo polimérico, el cual se hace difícil de caracterizar y presentar una estructura exacta (Karamanev, 2002). La absorción del complejo por parte de la resina debe ser cuantitativa, es decir, hasta que la coloración en la fase líquida del sistema desaparezca por completo. Por lo anterior, la agitación debe ser cuidadosa y eficaz, con el fin de facilitar este proceso y asegurar una correcta medición del analito. Luego la resina coloreada se retira del sistema para su posterior análisis. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1mm de paso óptico, para evitar efectos de dispersión. Además, cada celda debe contener resina cercana a $\frac{3}{4}$ de su capacidad.

3.3.1 Optimización de Variables Químicas.

Para mejorar la eficacia del método se procedió a optimizar cada variable involucrada en la formación y retención del complejo Fe(III)-ASS, a pH ácido: volumen de ASS agregado, volumen de buffer agregado, masa de la resina de intercambio aniónico y volumen total de solución. Todos los procesos se llevaron a cabo dejando constante todas las variables

excepto la variable a optimizar y todas las muestras contienen 300 ppb de Fe de concentración. Comenzando por el volumen de ASS, como se puede ver en la Figura 19.

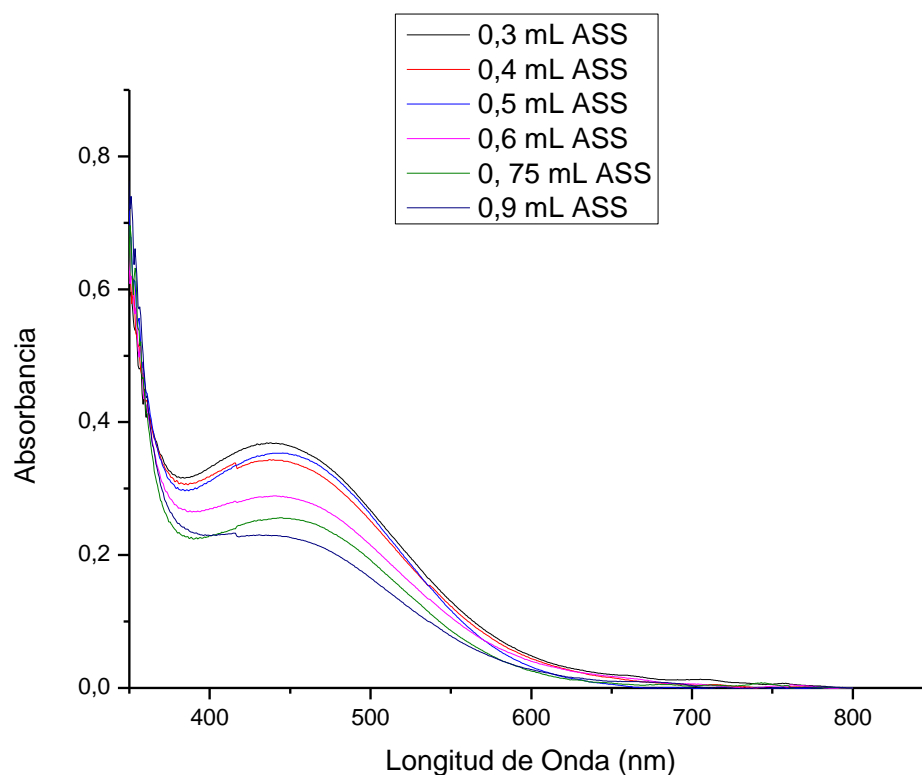


Figura 19: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida a diferentes volúmenes de ASS al 2,5%. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 3 mL de buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3), 125 mg de resina de intercambio aniónico y 100 mL total de solución.

La Figura 19 muestra el comportamiento del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida, al agregar diferentes alícuotas de ASS 2,5% p/v en cada muestra. Observando los resultados del gráfico, se aprecia una tendencia decreciente de la absorbancia respecto a la

concentración de ASS. Entre 0,3 mL y 0,5 mL, las señales son más estables y poseen una intensidad de señales relativamente iguales, sin embargo, a partir de 0,6 mL, el sistema comienza a saturarse, lo cual se refleja en valores más bajos de absorbancia. Por ello, se eligió utilizar el valor de 0,4 mL de ASS como óptimo, ya que se obtiene una señal analítica alta y bien definida.

El proceso continuó con la optimización del buffer, el cual fue agregado a la muestra respecto a los estudios en solución.

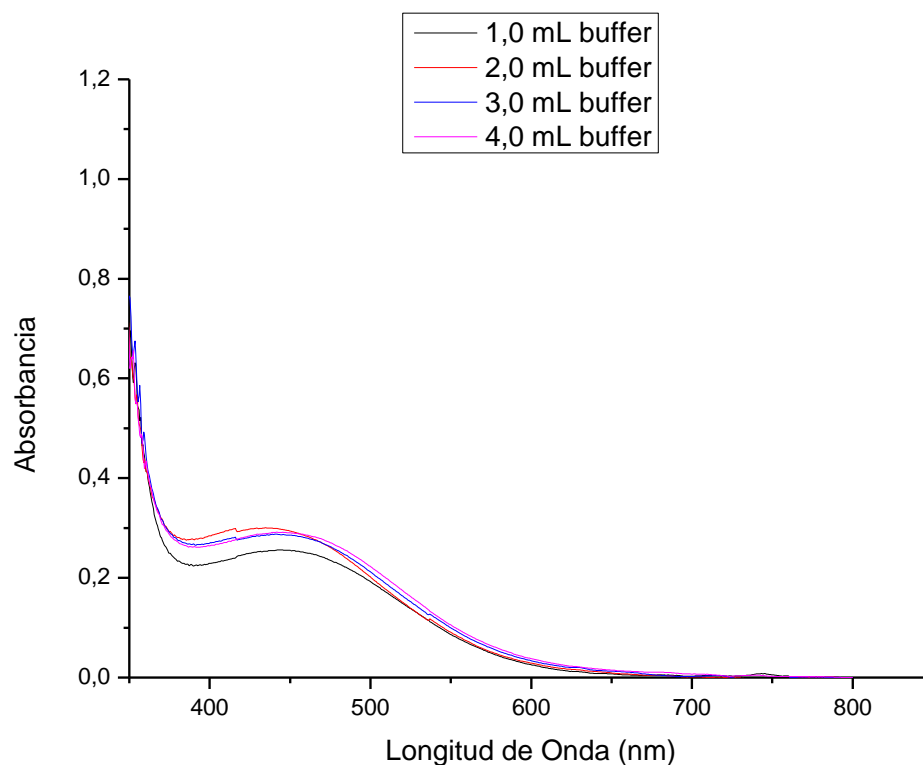


Figura 20: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferentes volúmenes de buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3). Concentración de Fe(III)

300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 125 mg de resina aniónica y 100 mL total de solución.

La obtención del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida tuvo dificultades con el ajuste de pH de la muestra, ya que, al cambiar el tipo de muestra y las concentraciones, los valores tendían a ser menores a 3, resultado que era indeseable para el experimento, por ello, se optó por la utilización de un buffer de ácido monocloroacético en presencia de NaOH 0,1M en el sistema para asegurar que el pH de muestra sea constante, en este caso, un valor igual a 3. Sin embargo, debe ser controlado con cierto cuidado, debido a que la incorporación de un nuevo elemento al sistema puede dar origen a una baja en la intensidad de la señal si se utiliza en exceso, disminuyendo la sensibilidad del método, debido a que las especies aniónicas pueden ocupar centros activos de la resina.

De la Figura 20 se puede observar en general que las señales no se ven fuertemente afectada en el intervalo de trabajo, Por lo que se estableció que el uso del buffer de ácido monocloroacético no altera la medición del complejo Fe(III)-ASS ni participa en la formación de éste. Finalmente se eligió el valor de 3,0 mL como volumen de buffer a agregar para el resto de los estudios, debido a que es el valor que presenta una mejor estabilidad y constancia respecto a los demás valores vistos en la Figura 20 y así no alterar la intensidad de las señales.

Luego se realizó la optimización de la resina aniónica, como se puede ver en la Figura 21.

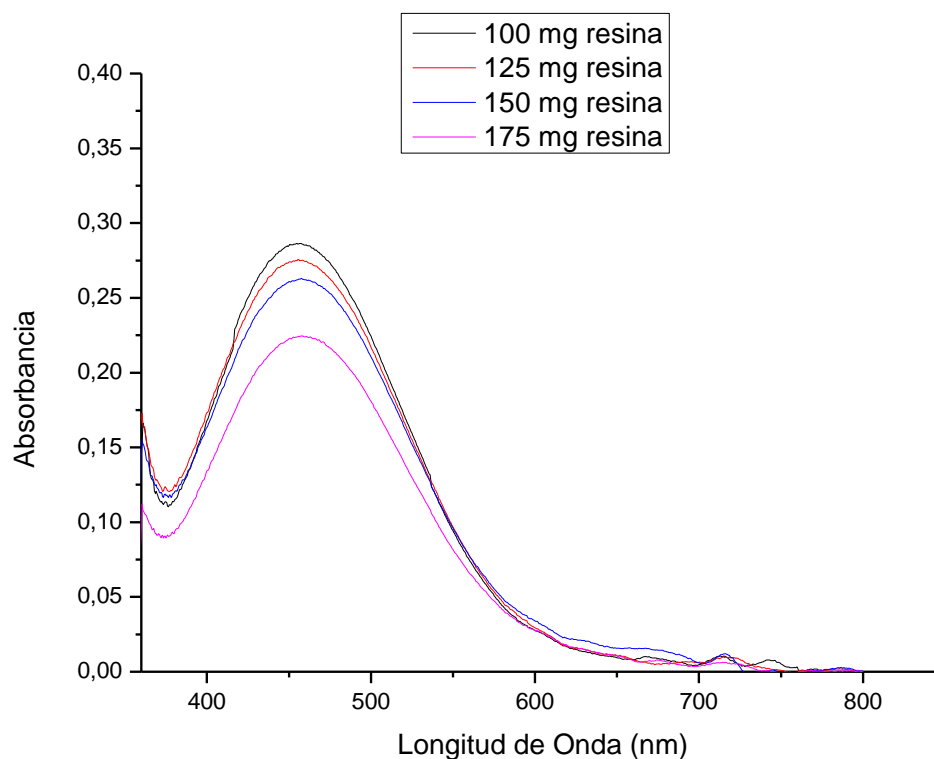


Figura 21: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferente masa de resina aniónica. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 3,0 mL buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3). y 100 mL total de solución.

La Figura 21 muestra el comportamiento de la resina aniónica frente al sistema. Cabe destacar que el experimento también se hizo en muestras con 60 y 80 mg de resina, sin embargo, la cantidad no fue suficiente para realizar la medida espectrofotométrica. A 100 mg, la señal aumenta considerablemente, sin embargo, es un valor límite, cuya cantidad no siempre es detectada en el espectrofotómetro y requiere de mayores cuidados para lograr la lectura de las señales. Con respecto a los espectros, se puede apreciar que la señal

decrece al aumentar su masa de la resina, debido a que se desfavorece la preconcentración en la resina. A cantidades iguales o mayores a 175 mg, la absorbancia disminuye con mayor notoriedad, ya que el sistema se encuentra saturado y la resina ya no absorbe el complejo en su totalidad. La cantidad final de resina seleccionada como óptima fue de 125 mg. Debido a que la masa de la resina es una variable que tiene un efecto significativo y debe ser cuidadosamente controlada.

Finalmente se optimizó el volumen total de solución, lo que se muestra a partir de la Figura 22.

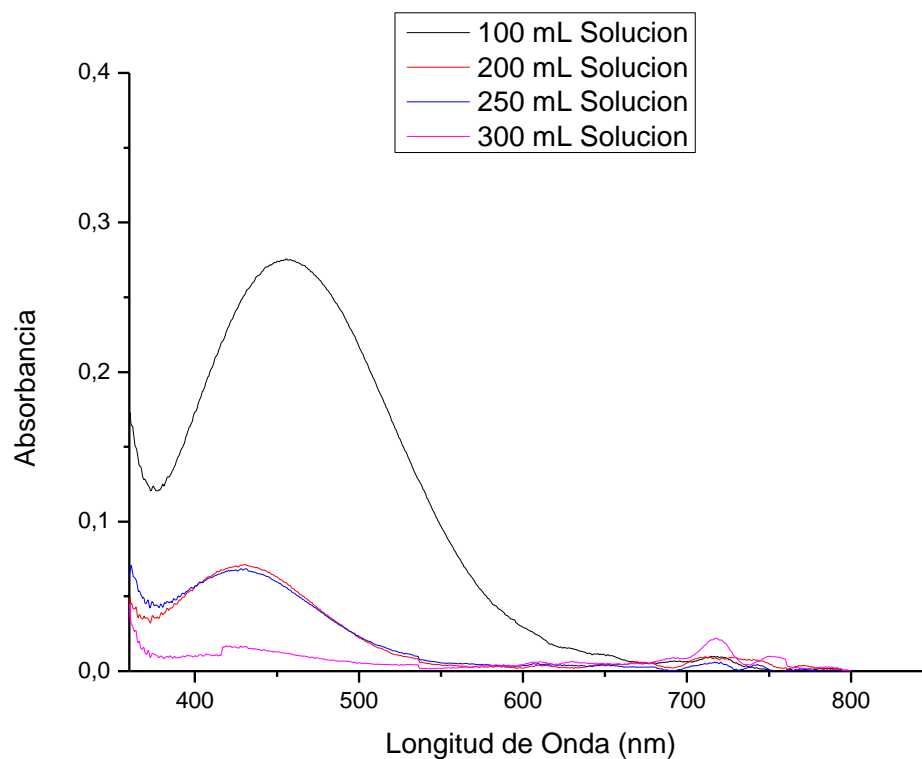


Figura 22: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con diferente volumen total de solución. Concentración de Fe(III) 300 ppm, 0,4 mL de ASS al 2,5% p/v, 125 mg de resina aniónica y 3,0 mL buffer ácido monocloroacético en presencia de NaOH (pH= 3)

La Figura 22 muestra el comportamiento del sistema con diferentes cantidades de agua, es decir, valores distintos del volumen total de solución. Al utilizar una cantidad de volumen total mayor, se espera que la formación del complejo sea mayor y la absorción de la resina aniónica sea mucho más intensa, dando valores de absorbancia más altos. Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 22, la absorbancia disminuyó drásticamente a medida que aumentó el volumen total utilizado, incluso llegando a la casi nulidad en el caso de 300 mL de solución. Esto pudo deberse a que al usar un mayor volumen, se requería una mayor agitación del sistema para lograr una mejor retención y también a que al haber un mayor volumen, las moléculas se encuentran a una mayor distancia entre sí, lo que hace que disminuyan los choques efectivos en el sistema y el complejo Fe(III)-ASS no se retenga eficazmente, lo que se observa en la baja considerable de la absorbancia. Por todo esto se optó por mantener el valor de volumen total en 100 mL para los futuros experimentos.

Los valores optimizados de cada una de las variables pueden verse en la Tabla 7.

Tabla 7: Condiciones optimizadas para extracción en fase sólida a pH= 3

Parámetro	Cantidad
ASS 2,5%	0,4 mL
Buffer	3,0 mL
Resina	125 mg
Volumen total	100 mL

3.3.2 Curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS

Una vez optimizadas y controladas todas las variables del experimento se realizó la curva de calibración para la formación del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida y en medio ácido. La Figura 23 muestra los espectros de la curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS, utilizando las variables observadas en la Tabla 6.

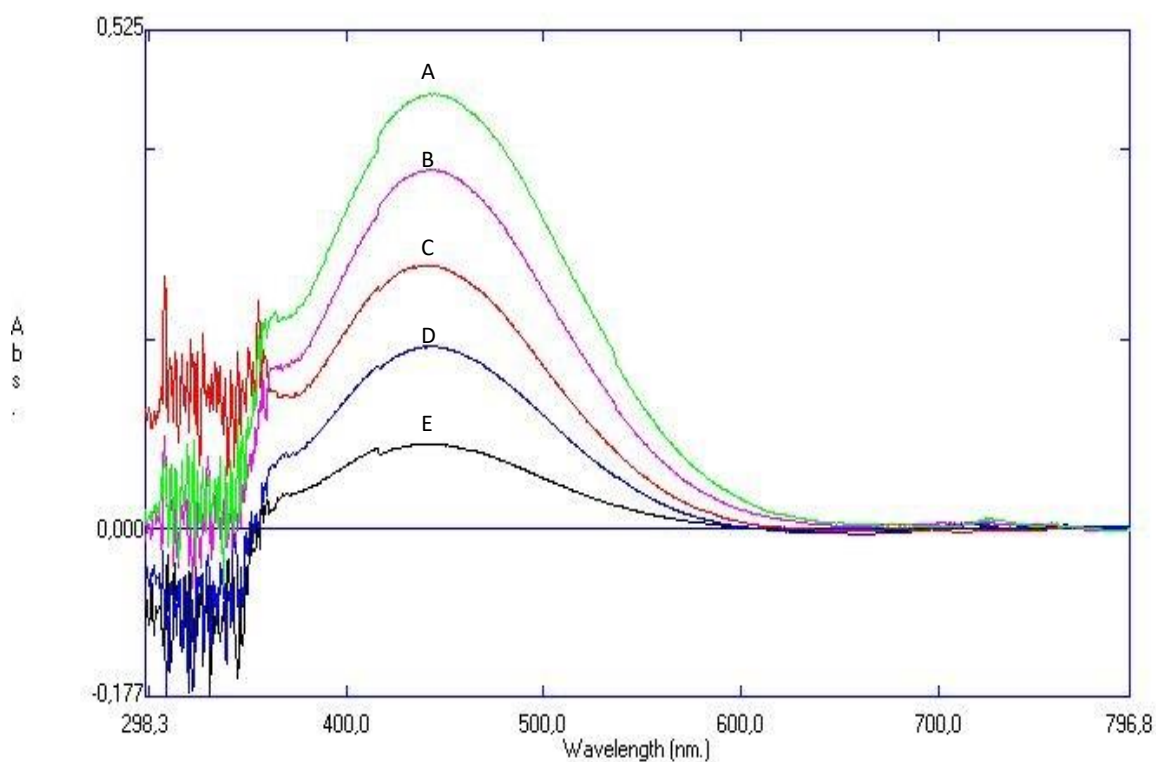


Figura 23: Espectros de complejo Fe(III)-ASS en fase sólida a diferentes concentraciones. A:200 ppb; B:300 ppb; C:400 ppb; D:500 ppb y E:600 ppb con 0,4 mL de ASS 2,5% p/v, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3).

Las Figura 24 muestra la recta de la curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS retenido en fase sólida.

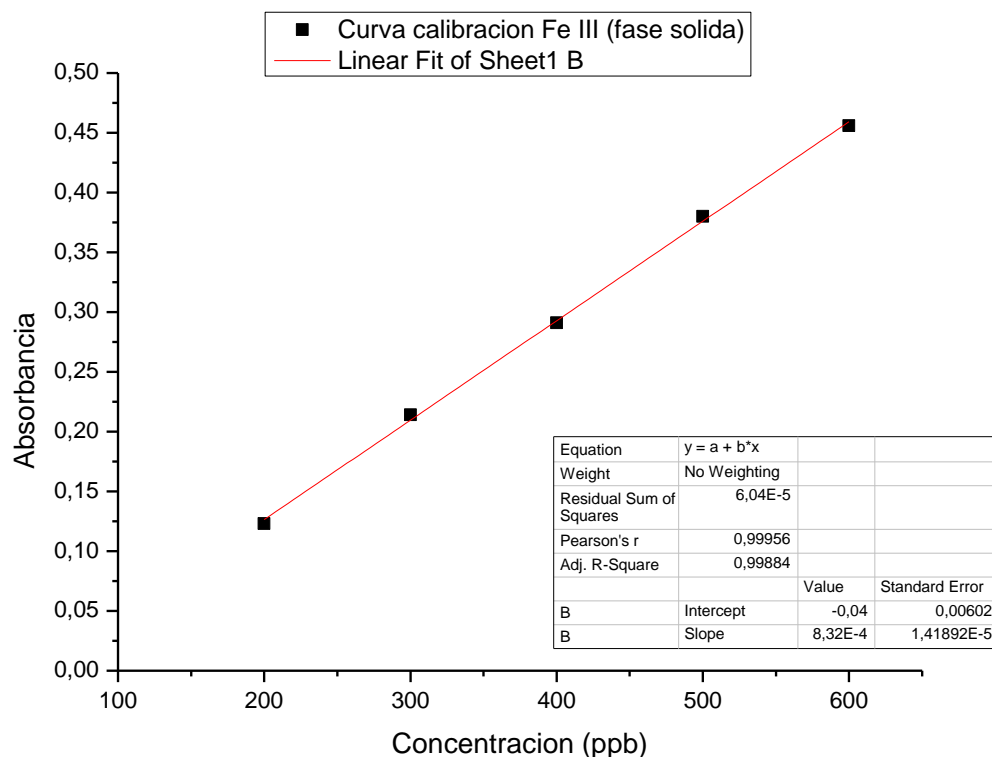


Figura 24: Curva de calibración del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida con muestras de Fe a 200, 300, 400, 500 y 600 ppb de concentración, 0,4 mL de ASS 2,5%, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3).

En la Figura 24 se observa un comportamiento lineal al igual que en medio acuoso. Las bandas son bien definidas e intensas, aun cuando las concentraciones medidas fueron menores a las utilizadas en solución. El máximo de absorbancia en este caso se dio a 422 nm, una longitud de onda mucho menor a los 503 nm, observado en la Figura 6, debido a que el complejo ahora está interactuando con la resina aniónica.

En la Figura 24, la curva de calibración posee una linealidad, así cumpliendo la Ley de Beer, lo cual muestra la factibilidad de determinar Fe(III) en fase sólida. La ecuación de la recta es la siguiente:

$$y = 8,32 \times 10^{-4}x - 0,04$$

Donde:

“Y” es el valor de absorbancia de la muestra;

$8,32 \times 10^{-4}$ es la pendiente de la ecuación;

“X” es el valor de concentración de la muestra en ppb; y

0,04 es el punto que intercepta con el eje y

3.3.3 Determinación de parámetros analíticos para el complejo Fe(III)-ASS en fase sólida

Con el objeto de determinar los LD y LC, en primera instancia se determinó la desviación estándar de los blancos de reactivos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Valores de Absorbancia para determinar la desviación estándar de blanco evaluado a 422 nm.

N° muestra	Absorbancia (422 nm)
1	0,089
2	0,085
3	0,087
4	0,085
5	0,085
6	0,086
7	0,082
8	0,086
9	0,087

Utilizando los valores presentados en la Tabla 8 y reemplazando los valores en la ecuación (1), se calculó la desviación estándar del blanco.

$$\sigma = 2,031 \times 10^{-3}.$$

Luego, utilizando la desviación estándar obtenida y la pendiente de la curva de calibración, se calculó el límite de detección mediante la ecuación (2).

$$LD = 7,32 \times 10^{-3} \text{ ppm}$$

Utilizando estos mismos valores, se calculó también el límite de cuantificación con la ecuación (3).

LC = 24 ppb.

El análisis prosiguió con la obtención de la desviación estándar relativa, así como los porcentajes de recuperación. Esto se observa a partir de la Figura 25 y la Tabla 9.

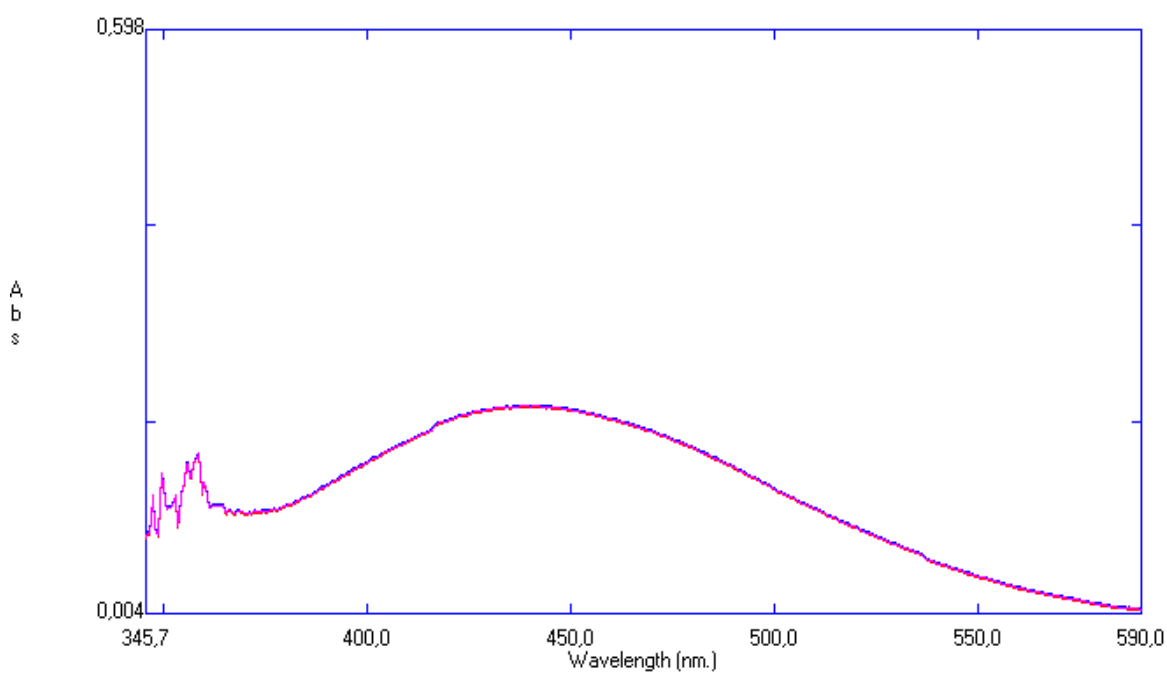


Figura 25: Espectros del complejo Fe(III)-ASS a 300 ppm de concentración con 0,4 mL de ASS 2,5%, 3 mL de buffer de ácido monocloroacético y 125 mg de resina aniónica (pH= 3).

Tabla 9: Valores de absorbancia para muestras del complejo Fe(III)-ASS a 300 ppb de concentración.

Muestra	Absorbancia
1	0,291
2	0,289
3	0,290

El espectro de la Figura 25 muestra 3 repeticiones del complejo Fe(III)-ASS en fase sólida que se hicieron con el fin de obtener la desviación estándar relativa. Estos valores se observan en la Tabla 9 y fueron utilizados en la ecuación (4).

$$\text{DER} = 0,7\%$$

Finalmente se calculó el porcentaje de recuperación

$$\% \text{ recuperación} = 99,7\%.$$

Al pasar a fase sólida, se lograron bajar los límites de detección y cuantificación del sistema, en particular un LD de 7,3 ppb indica que el método tiene una sensibilidad muy alta pudiendo determinar cantidades muy pequeñas de Fe. Por otra parte, un porcentaje de recuperación de 99,7% indica una gran eficacia del método pudiendo recuperar prácticamente la totalidad de Fe contenido en una muestra.

3.3.4 Estudio de Interferentes

Luego de optimizar el procedimiento y tener tanto la curva de calibración como los parámetros analíticos, se procedió con el estudio de interferentes, utilizando muestras de 300 ppb de concentración de Fe a las cuales se les agrega por separado una alícuota determinada del ion a estudiar, de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. El estudio se separó en diferentes grupos de acuerdo a su ubicación en la Tabla Periódica, carga eléctrica o según su contenido en el agua (Tabla 1). Los grupos de estudio fueron los siguientes: Elementos alcalinos y alcalino-térreos (Ca, Mg y Na), otros metales de transición (Co, Mn, Ni, Zn), aniones (HCO_3^- , Cl, F) NO_3^- y SO_4^{2-} (Figura 32), estos dos últimos debido a su condición variable y de macroconstituyente en el agua potable respectivamente (Figura 1).

Como fue mencionado anteriormente, el estudio se llevó a cabo agregando a cada muestra una alícuota diferente del interferente a analizar. En primer lugar, se agregaron de acuerdo a las concentraciones máximas que permite la NCH 409 del analito a estudiar. Posteriormente se testearon muestras con concentraciones en exceso para establecer su límite de tolerancia (Tabla 10) Esto es, la concentración máxima de un interferente determinado que un sistema puede soportar sin sufrir alteraciones significativas en la medición de sus señales. Para el sistema del complejo Fe(III) se estableció que éste no exceda el 5% respecto de la concentración de la muestra estándar sin interferente. (V. S. Anusuya Devi, V. Krishna Reddy, 2012). El resumen de los límites de tolerancia obtenidos y los porcentajes de recuperación de Fe se encuentran en la Tabla 10 y Tabla 11, respectivamente.

Tabla 10: Valores de límite de tolerancia establecidos para especies del agua potable estudiadas.

Sustancia	Concentración (mg/L)
Na ⁺ , Mg ⁺² , Ca ⁺²	150
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	50
F ⁻	30
Co, Ni, Mn, Zn	5
SO ₄ ⁻²	100

Tabla 11: Variación de concentración, expresada como porcentaje de recuperación para cada posible interferente estudiado en la extracción del complejo Fe(III)-ASS.

Sustancia	Variación de Concentración (%) de Fe(III)-ASS
Co	97,2
Mn	98,6
Ni	98,1
Zn	97,6
Ca	98,6
Mg	98,5
Na	98,4
Cl	97,2
F	98,4
NO ₃	97,6
SO ₄ 100 ppm	95,6

Observando los resultados de la Tabla 11, se aprecia que en general, el método presenta una alta tolerancia ante otros iones presentes en el agua potable, no superando el 5% de diferencia respecto a los estándares en el proceso de extraer el complejo Fe(III)-ASS, por lo tanto, no interfiriendo con el método propuesto.

El comportamiento de los metales alcalinos no varía significativamente la intensidad de la señal respecto a los estándares. Esto debido a que estos cationes no forman complejos, ni tampoco ser intercambiados con la resina aniónica. Cualquier grado de interferencia que pudo haberse apreciado sería por el efecto del anión acoplado al catión objeto de estudio, en este caso OH^- para sodio, Cl^- para magnesio y NO_3^- para potasio. Por lo tanto, Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^+ no interfieren ni en la formación del complejo Fe(III)-ASS, ni en la extracción de éste.

En el caso de los metales de transición estudiados, todos poseen la capacidad de formar complejos con diversas sustancias, cuyo efecto esperado es un corrimiento en la banda de absorción de los espectros. No obstante, esto no ocurrió, ya que todas las muestras de Co, Ni, Mn y Zn se mantuvieron en el mismo máximo de absorbancia respecto a los estándares, a 422,5 nm. Por lo que estos metales no interfirieron en la formación del complejo Fe(III)-ASS.

Cloruro y Fluoruro son aniones disueltos en el agua potable cuyo resultado esperado era que ocuparan centros activos de la resina de intercambio aniónica. Ambas componentes no presentan variaciones significativas respecto a los estándares, siendo en el caso del fluoruro, prácticamente nula y tienen una alta tolerancia, por ende, no interfieren en la formación del complejo Fe(III)-ASS o en la retención de éste en la resina aniónica.

El ion nitrato es otro anión que pudo haber alterado la medición del complejo Fe(III)-ASS. Debido a que puede llegar a interactuar con la resina aniónica quitándole sitios activos y pudiendo interferir con las señales analíticas, sin embargo, esto no llegó a suceder. Las mediciones con KNO_3 agregado se comportan de manera similar al estándar, donde sus

máximos de absorbancia son prácticamente idénticos, así como presentar variaciones poco significativas en la intensidad de la señal, por lo tanto, el NO_3^- no interfiere.

Sin embargo, el ion sulfato presentó un comportamiento anómalo respecto al resto de los interferentes estudiados. Valores altos de SO_4^{2-} presentan una interferencia en el sistema, alcanzando un límite de tolerancia de 100 ppm, lo cual representa un problema para los estudios, ya que la Norma Chilena establece 500 ppm de concentración de esta sustancia en el agua potable, valores en los cuales variación de concentración supera el 15%. Se aprecia un ligero corrimiento en la señal con respecto al estándar. Es muy posible que el SO_4^{2-} interaccione con la resina aniónica, quitándole sitios activos, lo que causaría una menor intensidad en las mediciones. Por lo tanto, el ion SO_4^{2-} interfiere en la muestra y debiese ser eliminado. No obstante, se evaluó como alternativa aplicar el Método de Adición Estándar, ya que allí el sistema trata a todas las muestras afectadas de manera uniforme por las interferencias removiéndola del sistema, y permitiendo una medición más eficaz.

3.3.5 Aplicación del Método (Método de adición estándar)

Luego de observar que sólo el sulfato presentaba interferencias, se optó por el Método de Adición Estándar para corregir interferencias, con el fin de observar de mejor manera el comportamiento del Fe en diferentes cuerpos de agua potable, los cuales se detallan a continuación.

Tabla 12: Valores de absorbancia de agua potable Laboratorio de Química Analítica para Método de Adición Estándar.

Conc. Muestra (ppb)	Absorbancia
0	0,009
200	0,136
400	0,268
600	0,357

Utilizando los datos presentados en la Tabla 12 se hizo la gráfica de dichos datos para obtener la ecuación de la recta, con la siguiente fórmula:

$$Y = 6,03 \times 10^{-4}x + 0,014$$

Donde 0,014 representa el intercepto con el eje y. Sin embargo, es necesario obtener el intercepto con el eje x, para ello se asumió el valor 0 para este punto y se obtuvo el valor de concentración para ese valor.

$$x = \frac{0,0141}{6,03 \times 10^{-4}}$$

El valor obtenido fue de 23,38 ppb y se grafica junto a los puntos obtenidos de la Tabla 12.

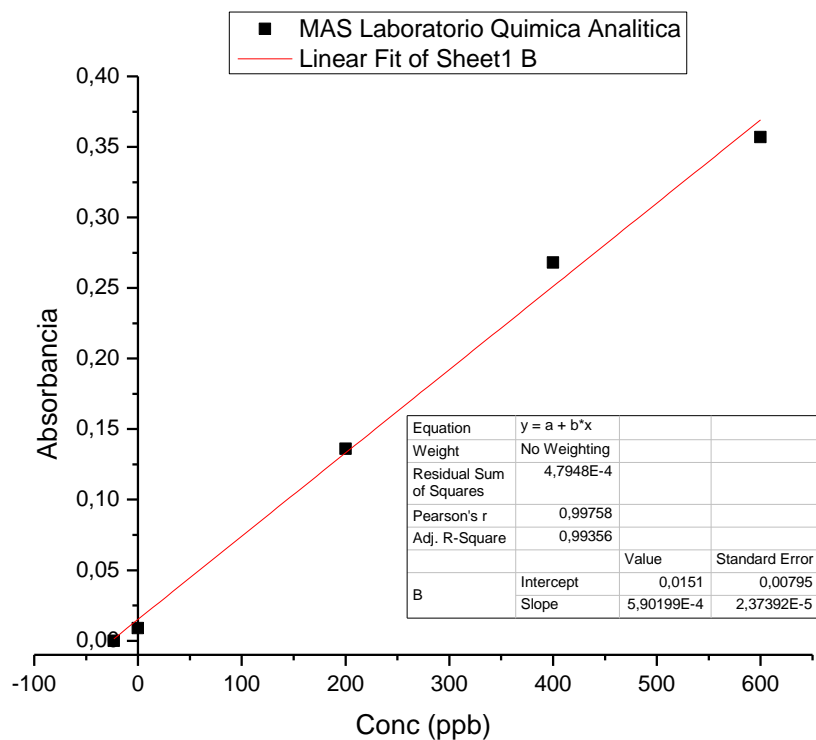


Figura 26: Método de Adición Estándar aplicado en agua potable del Laboratorio de Química Analítica (Facultad de Ciencias).

La Figura 26 muestra que el agua potable tiene un comportamiento lineal, indicando que la aplicación del método fue correcta. Una concentración de 23,38 ppb indica una muy baja presencia de Fe en el agua potable en el Laboratorio de Química Analítica y alrededores del Campus Juan Gomez Millas, por lo tanto, cumple con los estándares indicados en la NCh 409.

Posteriormente se repitió el método, con una nueva muestra del Laboratorio de Química Analítica, pero posterior a un día lluvioso. Esto dio los siguientes valores que se observan en la Tabla 13.

Tabla 13: Valores de absorbancia de agua potable Laboratorio de Química Analítica para Método de Adición Estándar (después de un día lluvioso)

Conc. Muestra (ppb)	Abs
0	0,197
200	0,272
400	0,348
600	0,423

Con estos datos se obtuvo la correspondiente ecuación de la recta:

$$y = 3,77 \times 10^{-4} x + 0,1967$$

Se repitió el procedimiento anterior para obtener el valor de concentración de Fe que intercepta al eje y.

$$x = \frac{0,19667}{3,77 \times 10^{-4}}$$

El valor de concentración obtenido fue de 522 ppb y se graficó junto a los datos de la Tabla 13.

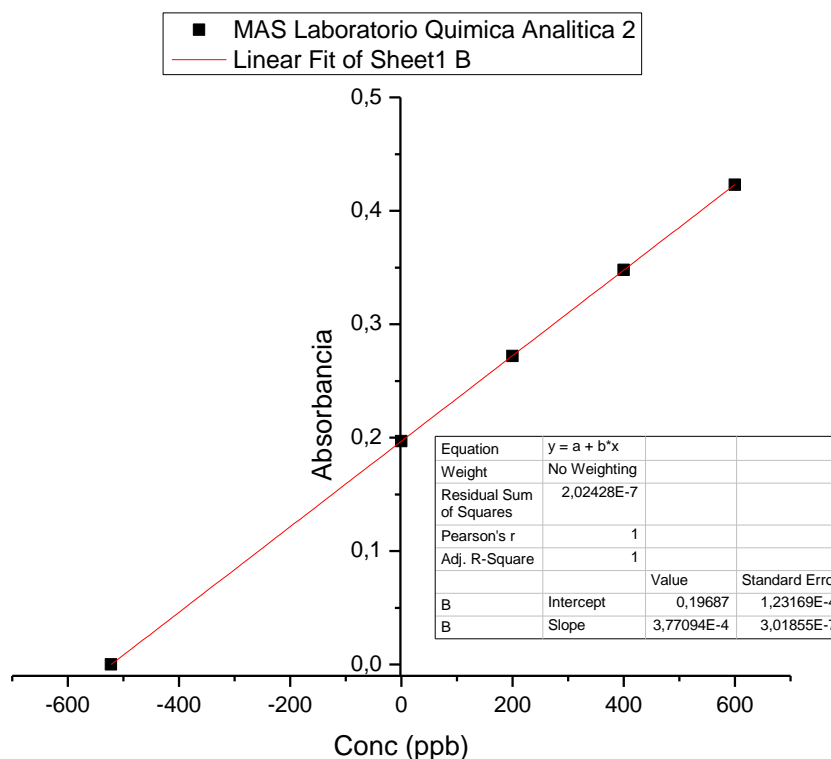


Figura 27: 2do Método de Adición Estándar aplicado en agua potable del Laboratorio de Química Analítica (después de un día lluvioso).

La Figura 27 muestra que el valor de concentración de Fe en agua potable de 522 ppb es un número extremadamente alto que sobrepasa el valor establecido por la norma, es decir, 300 ppb. Esto se atribuye a que el muestreo se realizó el día 24 de mayo de 2017, un día después de una intensa lluvia que afectó a la Región Metropolitana, siendo Ñuñoa una de las comunas en las cuales se vivió con mayor intensidad. Las fuertes lluvias del día 23 de mayo arrastraron una gran cantidad de tierras, y otros materiales provenientes del suelo, entre los cuales el Fe se debe haber incorporado en grandes cantidades a los sistemas de cañería, lo cual se refleja en el alto valor de concentración obtenido en esta muestra.

Por lo tanto, se hace necesario el monitoreo de Fe y de otros metales de forma diaria, así como tener una preparación más adecuada de purificación de agua potable por parte de las plantas de tratamiento ante situaciones de emergencia como las que se vivieron en aquella jornada.

La aplicación continuó con un muestreo de agua potable proveniente de la comuna de Quinta Normal, Región Metropolitana.

Tabla 14: Valores de absorbancia de agua potable Quinta Normal para Método de Adición Estándar

Conc. Muestra (ppb)	Abs
200	0,211
400	0,331
600	0,440

Con los valores de la Tabla 14, se obtuvo la correspondiente ecuación de la recta:

$$Y = 5,72 \times 10^{-4}x + 0,0983$$

Entonces se utilizó esta ecuación para obtener el valor de concentración de Fe que intercepta el eje y. $5,72 \times 10^{-4}$

$$x = \frac{0,0983}{5,72 \times 10^{-4}}$$

El valor de concentración obtenido fue de 172 ppb y se graficó junto a los valores de la Tabla 10.

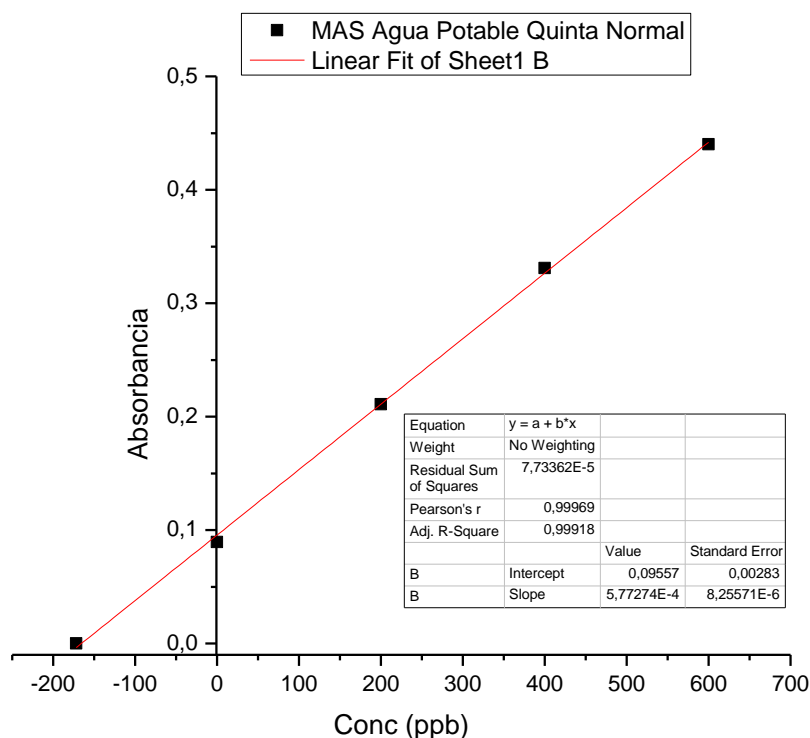


Figura 28: Método de Adición Estándar aplicado a agua potable de Quinta Normal

La Figura 28 muestra que los 172 ppb de concentración de Fe en el agua potable de Quinta Normal es un valor relativamente bajo y que se encuentra dentro de los límites permitidos por la NCh 409. Es un valor bastante mayor al obtenido para el Laboratorio de Química Analítica, esto debido a posibles factores externos y condiciones que son distintas, como el estado de las cañerías o una mayor humedad que pudo permitir un mayor arrastre de elementos hacia dichas cañerías.

Finalmente se realizó un muestreo más, correspondiente a un área de construcción aledaña a la Facultad de Ciencias del Campus Juan Gomez Millas.

Tabla 15: Valores de absorbancia de agua potable sector de construcción aledaño a Facultad de Ciencias para Método de Adición Estándar

Conc. Muestra (ppb)	Abs
200	0,155
200	0,247
400	0,334
600	0,428

Con los datos obtenidos de la Tabla 15, la ecuación de la recta correspondiente fue:

$$Y = 4,525 \times 10^{-4}x + 0,1553$$

Utilizando esta ecuación, se calculó el valor de concentración de Fe que intercepta con el eje y.

$$x = \frac{0,1553}{4,525 \times 10^{-4}}$$

El valor de concentración de Fe obtenido fue de 343,3 ppb y se graficó junto a los datos de la Tabla 15.

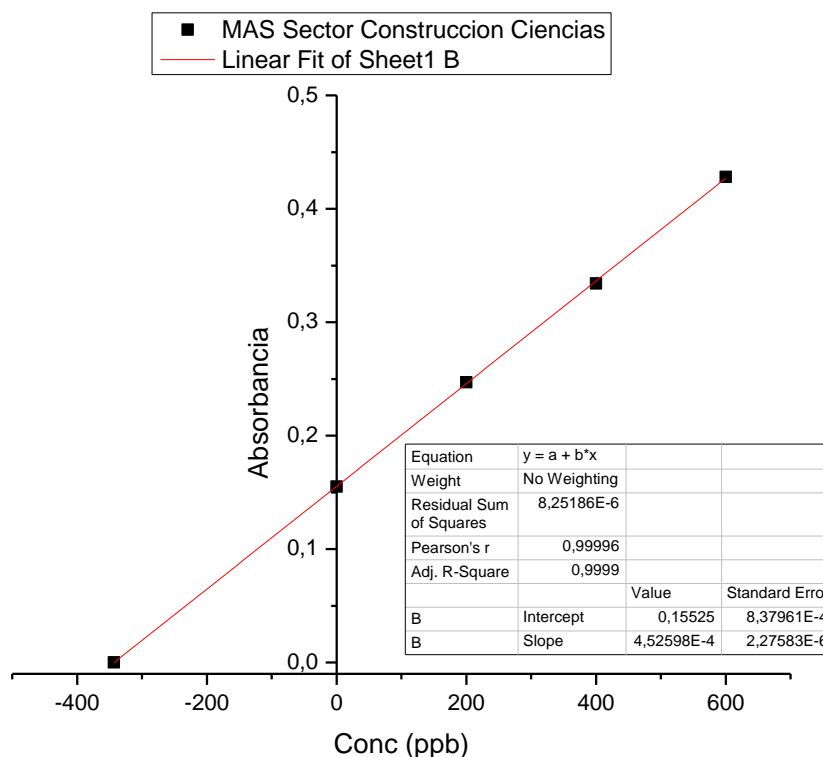


Figura 29: Método de Adición Estándar aplicado a sector de construcción ubicado en Facultad de Ciencias.

La Figura 29 muestra el comportamiento del muestreo proveniente de una construcción en una zona aledaña a la Facultad de Ciencias. Un valor de concentración de 343,3 ppb muestra que está por sobre el valor permitido en la NCh 409, que es un efecto del arrastre de materiales causados por la intensidad de los trabajos que se realizaban, arrastrándolos hasta las cañerías y por lo tanto, afectando la composición normal del agua potable. Debido a ello, se hace necesario monitorear el agua potable junto a dicho sector, así como en general fiscalizar que obras como las que se realizaban en este lugar no pongan en riesgo la calidad de vida de las personas.

El Método de Adición Estándar probó ser un método eficaz para observar el comportamiento del agua potable en diferentes zonas y condiciones ambientales. La composición de Fe es muy variable y depende mucho del entorno en el que se encuentre, y las condiciones meteorológicas también han mostrado ser un factor fundamental en la alteración de este metal en el agua potable, por lo que es necesario fiscalizar periódicamente la composición del agua potable, mejorar los sistemas de alcantarillado y purificación de aguas servidas con el fin de mejorar la calidad de vida y la salud de las personas, para tener una vida más sana y duradera.

La extracción en fase sólida es un método sencillo que puede ser aplicado en un amplio rango de elementos y compuestos, con diferentes propósitos. Puede ser aplicado a cualquier tipo de metal, ya sea común o de transición, así como otros tipos de compuestos tales como orgánicos. Para ello es necesario estudiar adecuadamente las propiedades del analito a estudiar y elegir tanto los ligantes como las resinas de intercambio electrónico adecuadas, así como optimizar cuidadosamente cada variable a fin de elegir las condiciones más óptimas de trabajo. Y debido a su simpleza, es posible también de combinar con otras metodologías que requieran estructuras y aparatajes mucho más complejos de acuerdo a las necesidades del estudio propuesto.

4. CONCLUSIONES

El Fe forma un complejo con ASS, tanto en medio ácido en su estado de Fe(III), como en medio básico, donde se forma con Fe(II) y Fe(III), conocido como Fe_{total}. El complejo Fe(III)-ASS es de color rojo intenso y absorbe a 503 nm, mientras que el complejo Fe_{total}-ASS es de color amarillo y absorbe a 422,5 nm.

A partir de los estudios del complejo Fe-ASS realizados en solución, se observó que el LC en medio ácido fue de 0,561 ppm y en medio básico de 0,28 ppm, ambos son valores altos sobrepasando los 0,3 ppm establecidos como límite máximo según la NCh 409 en medio ácido, o están muy cerca de este límite como es el caso del medio básico. Por lo cual se optó por trabajar incorporando un proceso de extracción en fase sólida previa a la medida instrumental, con el fin de incrementar la sensibilidad del método.

La extracción de Fe en fase sólida fue posible al agregar una resina de intercambio aniónico al sistema, la cual absorbe el complejo formado con ASS permitiendo por medio de ésta su preconcentración y análisis. Ésto requiere una manipulación cuidadosa, puesto que la absorción de la resina debe ser total y posteriormente debe ser transferido a una celda apropiada antes realizar una medición.

El complejo Fe(III)-ASS pudo ser exitosamente extraído al utilizar la resina aniónica AG 2-x8 BIORAD, adquiriendo la coloración rojiza de la solución y cuya intensidad varió

proporcionalmente respecto a la concentración utilizada. Y puede ser extraído a concentraciones mas bajas que el límite de Fe permitido en agua potable.

Sin embargo, si bien fue posible de extraer también el complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$, requiere de muestras de concentraciones mucho mas altas de los 0,3 mg/L establecidos como límite máximo según la norma chilena, además de presentar problemas de turbiedad en la solución que no pudieron ser removidos. La turbiedad era de tonalidad gris y de estructura coloidal posiblemente correspondiente a un compuesto de aluminio que precipitó en la muestra durante su agitación.

La determinación simultánea de Fe y Cu solo fue posible en medio básico, ya que el complejo Cu-ASS se observó solo a valores altos de pH, y dado que en fase sólida se necesitaron muestras con concentraciones mas altas que 0,3 mg/L, no fue posible continuar por este camino en experimentos posteriores.

Se realizó exitosamente la optimización de variables, siendo estas el volumen de ASS, el volumen de buffer de ácido monocloroacético en presencia de NaOH ($\text{pH} = 3$). El volumen total de muestra y la cantidad de resina aniónica utilizada. A través de este proceso se logró la mayor intensidad posible de absorción del complejo Fe(III)-ASS .

El complejo Fe(III)-ASS en fase sólida presentó una alta sensibilidad con un límite de detección de 7,32 ppb y un límite de cuantificación de 24 ppb permitiendo la extracción de Fe en agua potable a nivel de traza. La recuperación de Fe es 99,7%.

Solamente el SO_4^{2-} produce interferencia en la formación del complejo Fe(III)-ASS causando un corrimiento en la banda de absorción, debido a que este ion reacciona con

parte del Fe disminuyendo la cantidad de complejo Fe(III)-ASS formado y, por ende, disminuyendo la intensidad de absorción en las muestras. Por ello, debe ser eliminado previamente a la extracción de Fe del agua potable.

El método de adición estándar probó ser una aplicación eficaz permitiendo remover el SO_4^{2-} como interferente de las muestras al ser tratado por igual en toda la matriz. En condiciones normales, las muestras de agua potable poseen una cantidad de Fe acorde a la normativa vigente, siendo de 23,38 ppb en el Campus Juan Gomez Millas y 172 ppb en la comuna de Quinta Normal.

Las concentraciones de Fe medidas en el método de adición estándar resultaron ser variables y dependen tanto de factores climáticos, alcanzando 522 ppb posterior a un día lluvioso y de un tratamiento adecuado de desechos, llegando a 342,27 ppb en un sector de construcción cercano a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Ali Niazi, 2006. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Fe^{II} and Fe^{III}
2. Barret & col. 1993. Product and effluent treatment. In: Metal Extraction by Bacterial Oxidations of Minerals. Ellis Horwood, New York, pp. 154–168.
3. Dasbasi T, Sacmasi S, Ülgen A, Kartal S, 2015. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd (II) and Pb (II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry Food Chem, May 2015.
4. Dutrizac, J.E., 1979. The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry. In: Cigan, J.M., et al. Lead–Zinc–Tin ‘80. TMS-AIME World Symposium on Metallurgy and Environmental Control, New York, pp. 532–564.
5. E. B. Sandell, Hiroshi Onishi, 1978. Photometric Determination of Traces of Metals volumen 3, parte 1, capítulo 6C, pag 373.
6. Guo Y. & col, 2004. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry. Talanta 62, 209 - 215.
7. Harris Daniel, 2001. Análisis químico cuantitativo cap. 26, pág. 736, Reverté 2º edición.
8. Hejazi L. & col., 2004. Solid - phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression Talanta 62, 185-191.
9. Hussain F, Saeed Arayne M, Sultana N. 2006. Spectrophotometric method for quantitative determination of iron (III) from iron polymaltose complex in pharmaceutical formulations. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences. 2006;19(4):299-303.

10. Karamanev, D.G., Nikolov, L.N., Mamatarkova, V., 2002. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions. *Miner. Eng.* 15, 341–346.
11. Morales, Toral, 2007. Simultaneous determination of Cu(II) and Ag(I) on SP sephadex C25 as complexes with 1-phenyl-1,2-propanedione-2 oximethiosemicarbazone by derivative spectrophotometry, *Journal of AOAC Int.* 90, n°6, 2007.
12. Morales, Toral, Alvarez, 2007. A new Cu(II)- 5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline complex used for copper determination in presence of gold and silver in water and mineral samples, *Talanta* 74, p 110-118, 2007.
13. Oprea V, Cheptănaru C, Valica V, 2014. Analiza fotometrică a Fe în forme farmaceutice solide [Photometric analysis of Fe in solid pharmaceutical forms]. *Revista Farmaceutică a Moldovei [Pharmaceutical Journal of Moldova]*. 2014;3-4:53.
14. Oprea y col, 2016. Photometric determination of Fe (III) with sulfosalicylic acid using the standard addition method in oral drops Ferropol *Curierul medical*, Vol. 59, No 2.
15. Orellana, Soto, Toral, 2009. UV–vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies and characterization of ionic-pair crystal violet–oxytetracycline, *SAA* 7431, 2009.
16. Paipa, Poblete, Toral, 2006. Simultaneous determination of iron and copper in pregnant liquid solutions *Minerals Engineering* 19, p 1465-1468, 2006.
17. Piperaki E., Berndt H., Jackwerth E., 1978. Investigations on the sorption of metal chelates on activated carbon. *Analytica Chimica Acta* 100, 589.
18. Pourbaix, M., 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. 1974, Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.

19. Pozdnyakov I, et col. 2006. Photochemistry of Fe (III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006;1(182):75-81.
20. Richter P., Varcarcel L., Luque de Castro M., 1992. Integrated FI/HPLC Method for Preconcentration and Determination of Transition Metal Ions. *Chromatographia* 34 (9/10), 445.
21. S. Orellana, et al. 2009, UV-vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies and characterization of ionic-pair crystal violet-oxytetracycline, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2009).
22. S.D. Alexandratos, 2009. Ion-exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemistry research. *Ind. Eng. Chem. Res* 48, 388-398.
23. Savitzky, A., Golay, M.J.E., 1964. Smoothing and differentiation of data and simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* 36 (8), 1627-1638.
24. Shokrollahi A, Ghaedi M, Niband MS, Rajabi HR. Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion. *J Hazard Mater.* 2008;151(2-3):642-648.
25. Toral & col, 2013. Determination of crystal violet in water by direct solid phase spectrophotometry after rotating disk sorptive extraction, *Talanta* 106, p 305-308, 2013.
26. Toral M., Richter P., Tapia A. and Hernández J., 1999. Simultaneous Determination of Iron and Ruthenium as Ternary Complexes by Extractive Second Derivative Spectrophotometry. *Talanta*, 50, 183-191.
27. Toral, M.I., Vargas, T., 2005. Comparative study of alternative methods for the simultaneous determination of Fe³⁺ and Fe²⁺ in leaching solutions and in acid mine drainages. *Miner. Eng.* 18, 1116-1119.
28. Toral, Orellana y Saldías, 2009. Estrategias en el desarrollo de métodos analíticos para la determinación simultánea de compuestos orgánicos por espectrofotometría derivada. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 257-262.

29. V. S. Anusuya Devi, V. Krishna Reddy, 2012. Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoic hydrazone. International Journal of Analytical Chemistry, Volume 2012, Article ID 981758.
30. Vosburgh W. and Cooper G., 1941. Complex ions. I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements. American Chemical Society 63 (2), 437-442.
31. Y. Yamini, A. Tamaddon, 1999. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples, Talanta 49 119, 1999.
32. Yamini, Hejazi, Ebrahimi Mohammadi, 2003. Solid Phase Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper and Iron Using Mixture of Ligands, Microchimica Acta 142, pp 21-25 2003.
33. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S., 1976. Ion - exchanger colorimetry - I, micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. Talanta 23, 449 - 454.

6. ANEXOS

Esta sección contiene una serie de experimentos complementarios que se hicieron con el complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ en fase sólida y medio básico.

6.1 Extracción de Fe_{total} en fase sólida en medio básico (pH= 10)

También es posible la extracción del complejo Fe-ASS en medio alcalino, en donde la resina de intercambio aniónico se tiñe de color amarillo. Del mismo modo que para medio ácido, la absorción del complejo por parte de la resina debe ser total, antes de poder ser extraída y medida. La medición se hizo en celdas de cuarzo con paso óptico de 1mm cubiertas con resina hasta al menos $\frac{3}{4}$ de su capacidad.

En primer lugar, se observó la formación del complejo Fe-ASS en agua potable, esto utilizando las mismas cantidades de ASS y resina aniónica de acuerdo a los valores vistos en la Tabla 6.

6.1.1 Estudios Previos

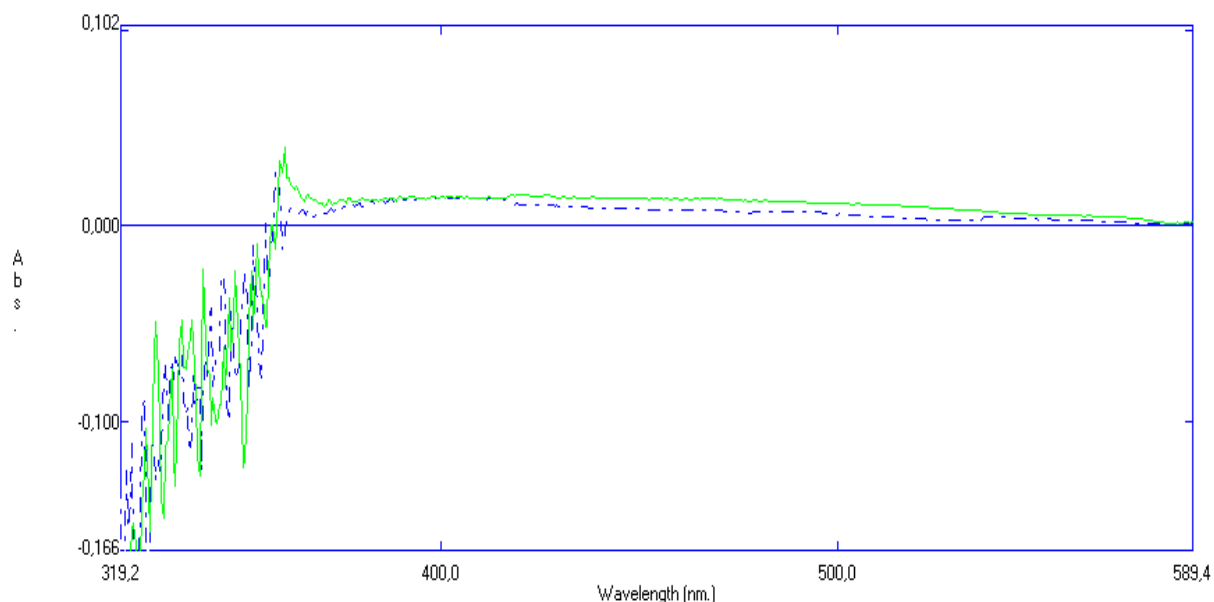


Figura 30: Espectros de complejo Fe_{total}-ASS en fase sólida con agua potable de Facultad de ciencias 0,4 mL ASS concentración 2,5% p/v, 3 mL de NH₃ concentrado y 125 mg de resina aniónica (pH=3)

En el caso de la figura 30, no se agregó Fe adicional, por lo que se formó el complejo directamente desde la fuente, en la resina se observaron pequeñas trazas de coloración en algunos puntos. Lo que se refleja en los casi nulos valores de absorbancia medidos en el gráfico. Esto atribuido a la casi imperceptible coloración de la resina, lo que indica que o bien no se formó el complejo Fe-ASS en mayores cantidades, o no fue totalmente absorbido en la resina aniónica.

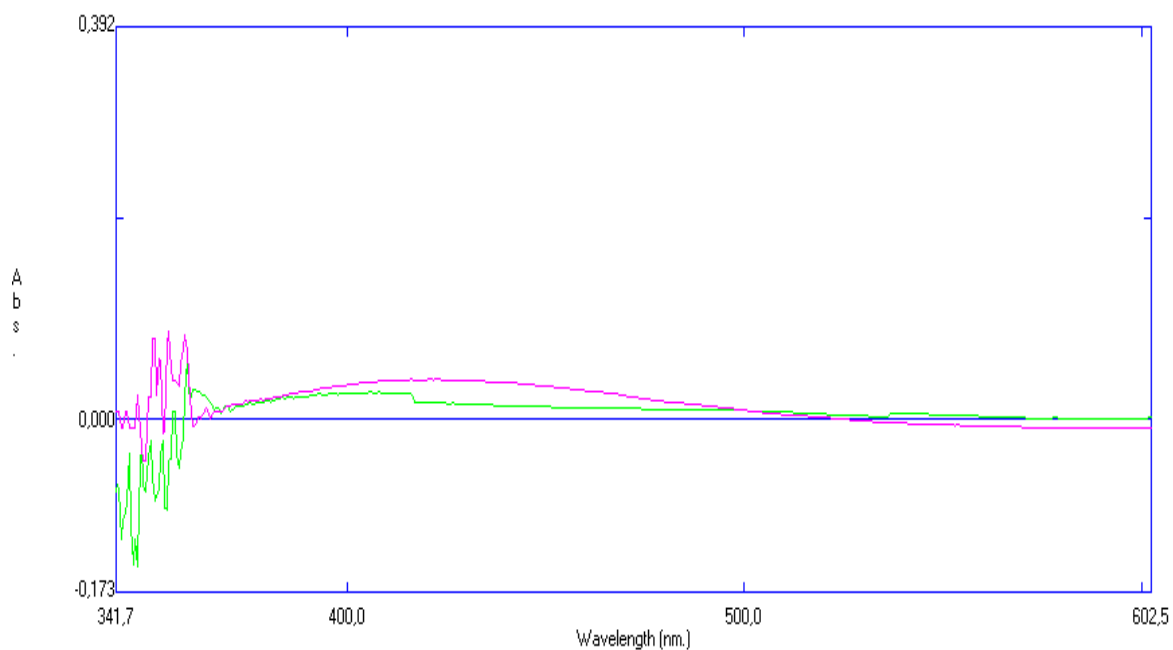


Figura 31: Espectros de complejo Fe_{total} -ASS en fase sólida y en agua potable de la comuna de Quinta Normal, enriquecidas con 300 ppb de Fe adicionales. A: Espectro de agua potable y B: Espectro de agua estándar. Con 0,4 mL ASS al 2,5% p/v de concentración, 3 mL de amoníaco concentrado y 125 mg de resina aniónica.

Un caso similar se ha visto utilizando agua potable de la comuna de Quinta Normal, en el experimento de la Figura 31 se observa lo que ocurrió al enriquecer la muestra con 300 ppb de Fe adicionales y el resultado muestra que la intensidad de señal no aumentó mayormente. La banda del estándar se ve ancha y bien definida, pero no fue el mismo caso para el agua potable. Se observó una alta turbiedad en la muestra de agua potable luego de la agitación, de un color grisáceo y estructura coloidal. Esto posiblemente atribuido a que hay otros elementos del agua potable que interfieren en la formación del complejo.

6.1.2 Optimización del método

Se postuló optimizar las variables del sistema, así como se hizo para el medio ácido con el fin de buscar las condiciones adecuadas para la formación del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$.

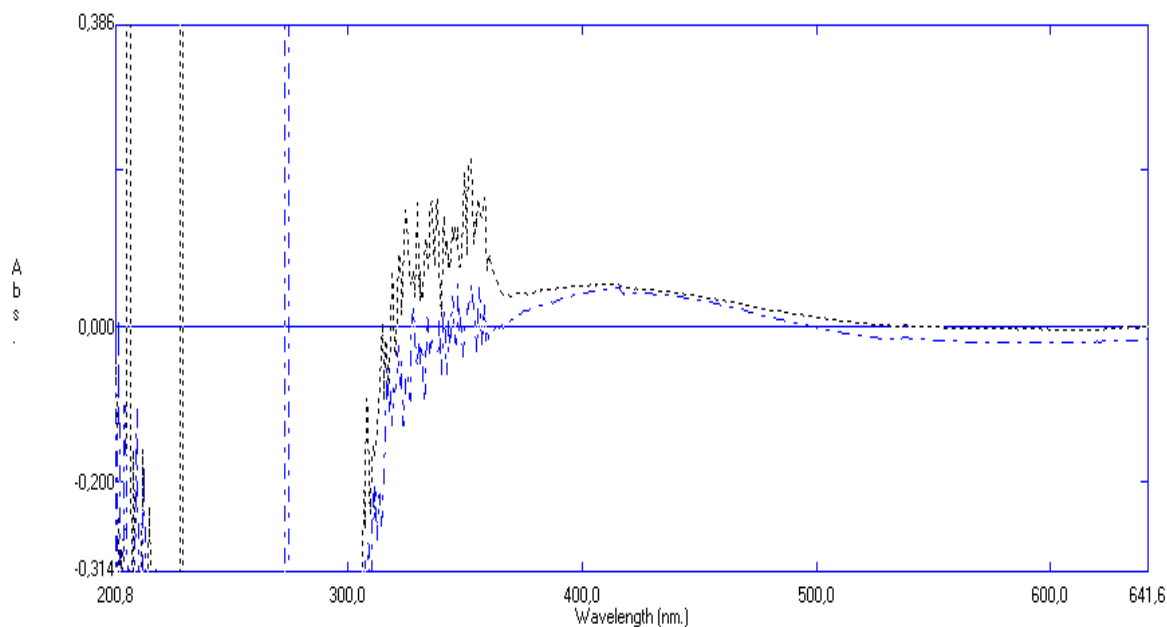


Figura 32: Espectro de complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ en fase sólida y con agua potable de Facultad de ciencias enriquecidas con 300 ppb de Fe adicional, con 0,4 mL ASS al 2,5% p/v y diferentes alícuotas de NH_3 concentrado. A: 1,0 mL y B: 0,6 mL.

La Figura 32 presenta un estudio de amoníaco y observar su comportamiento en el sistema. Las mediciones siguen siendo muy poco intensas a pesar de que hay Fe adicional en las muestras, mas, las señales se observan ligeramente mejor definidas con respecto a Figuras anteriores. Se observa también un ligero corrimiento en la señal de B con respecto a A, lo cual se puede atribuir a un cambio de pH entre muestras dada la diferente alícuota de NH_3 agregada entre ambas muestras. Otro factor importante es la turbiedad de las aguas que persiste en las muestras luego de ser agitadas, por lo que nuevamente interfirieron con la

correcta medición y/o la formación del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$. De todas formas, se eligió utilizar 1 mL de NH_3 para posteriores análisis.

Posteriormente se realizó un análisis de muestras del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ agregando dicho volumen e NH_3 en cada una de las soluciones.

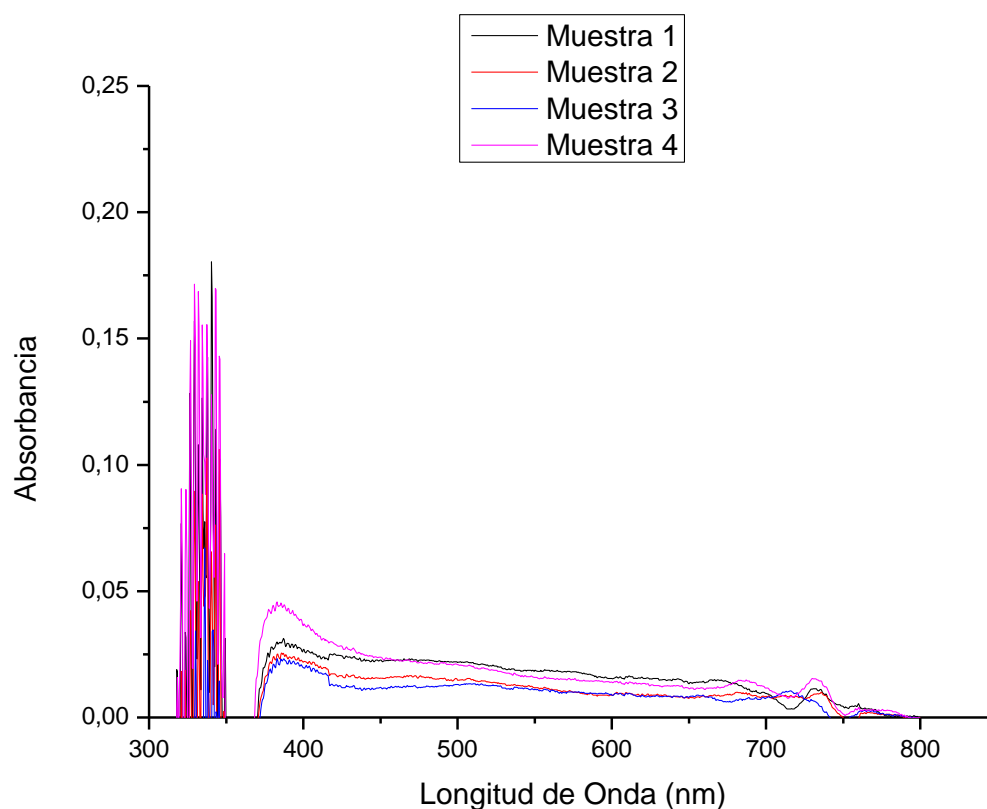


Figura 33: Espectros del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ en fase sólida con muestras de 200 ppb de concentración de Fe, 0,4 mL ASS al 2,5% y 1,0 mL de NH_3 concentrado en medio básico utilizando agua potable del Laboratorio de Química Analítica.

Los datos obtenidos de la Figura 33 indican que no se ha podido lograr aun la estabilidad del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$, lo que se refleja tanto en valores casi nulos de absorbancia como

en la inestabilidad entre muestras, ya que se esperaba que al menos las señales fuesen similares.

6.1.3 Método de Extracción en Fase Sólida con centrifugación de muestra

El problema de la turbiedad del agua persiste, así como la estructura coloidal, aun no fue posible aislar correctamente el complejo Fe-ASS de dicho sistema, por lo que se propuso centrifugar el sistema a modo de paso previo.

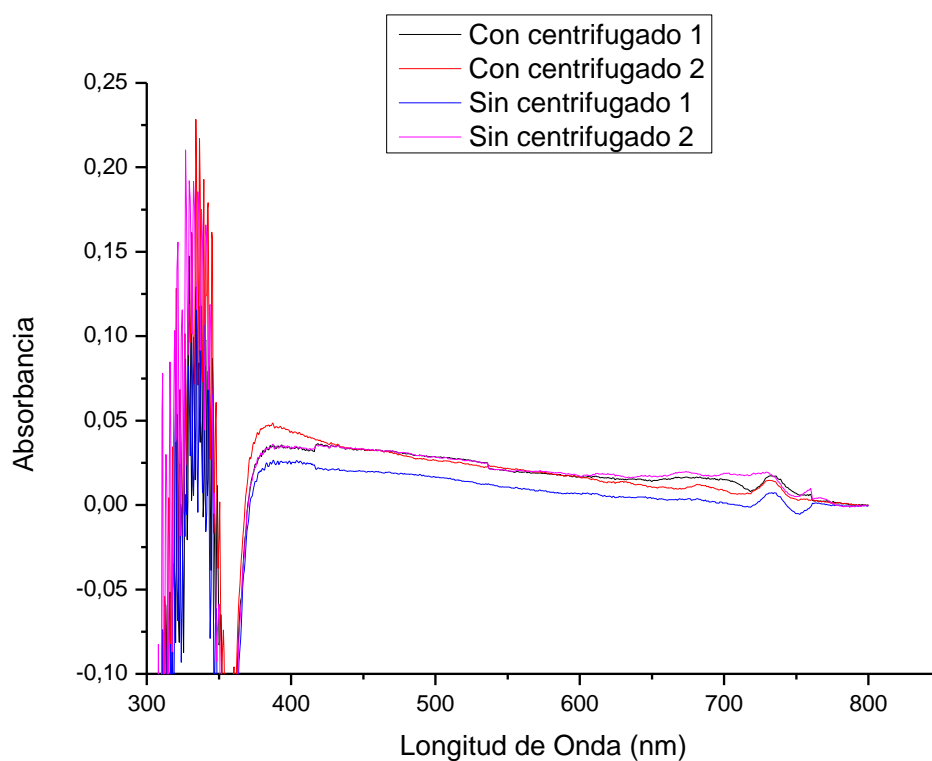


Figura 34: Espectros del complejo $\text{Fe}_{\text{total}}\text{-ASS}$ con muestras de 300 ppb de concentración de Fe, 0,4 mL ASS al 2,5%, 0,5 mL de NH_3 concentrado en medio básico utilizando dos métodos diferentes; por medición directa y con paso previo de centrifugación de la muestra.

La Figura 34 muestra una comparación entre el método de medición directa de la muestra, y el método que incluyó la centrifugación en su fase previa. Los resultados marcan que no hubo una gran diferencia entre ambos métodos, si bien con el centrifugado parece lograrse una señal algo más intensa y definida, sigue sin ser suficiente para una medición más correcta.

Como era de esperarse, en el método de medición directa, la turbiedad del agua persistió durante la agitación de las muestras. Por ello, se optó por centrifugarlas, separando y midiendo el sobrenadante, aun así no se logró un cambio realmente perceptible en las señales.

En vista de los resultados obtenidos, se optó por concentrar el ASS y utilizar los valores de volumen utilizados en los estudios propuestos por Paipa, Poblete y Toral, es decir, 6 mL de ASS al 10% p/v.

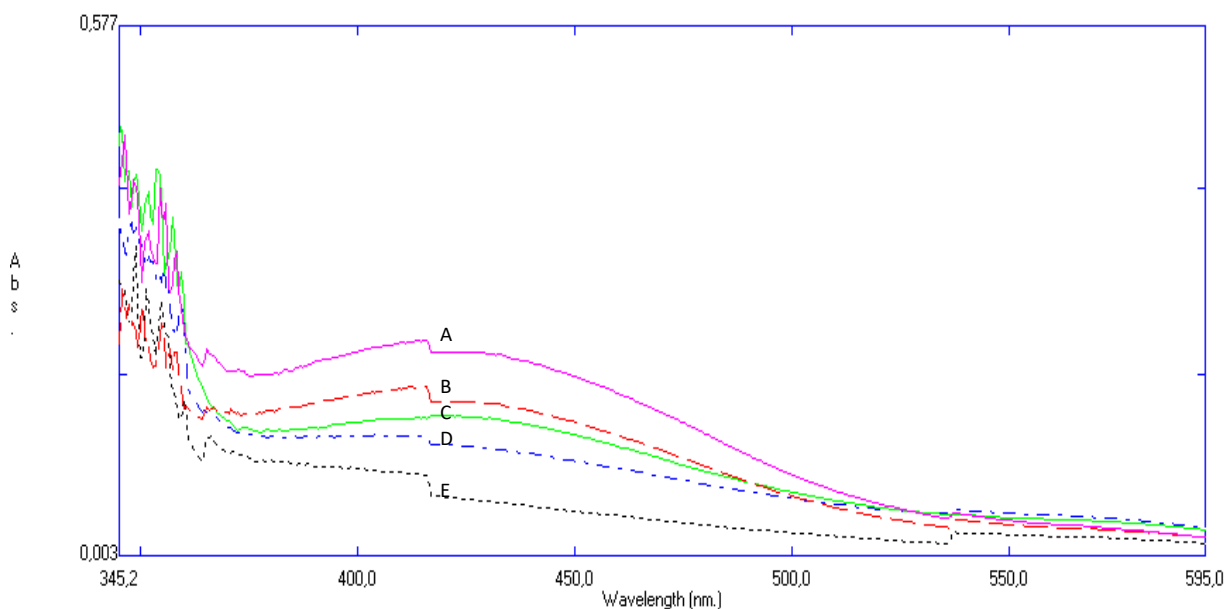


Figura 35: Espectros de complejo Fe-ASS estándar en fase sólida a diferentes concentraciones. A: 400 ppb; B: 800 ppb; C:1200 ppb, D: 1600 ppb y E: 2000 ppb con 6 mL ASS concentración 10% p/v, 3 mL de NH_3 concentrado y 150 mg de resina aniónica.

La figura 35 muestra el comportamiento espectral del complejo Fe-ASS en medio alcalino. En líneas generales se observa linealidad respecto a la concentración v/s la absorbancia de cada muestra, no obstante, se observa una intensidad de señal más baja de lo previsto con respecto a las concentraciones de Fe utilizadas, así como comparadas a las señales vistas para medio ácido.

El complejo Fe_{total} -ASS en medio básico puede formarse perfectamente en fase sólida, pero requiere de concentraciones mucho más altas para ser realmente medidas. Y debido a que la Norma Chilena 409 indica hasta 0,3 mg/L (300 ppb) para el agua potable, no hace posible la medición por este método a menos que se utilice un sistema diferente.

Por otra parte, la constante turbiedad de las aguas fue un problema sin solución, posiblemente debido al precipitado de otros cationes, por ejemplo, Mg, muy presente en el agua potable y que es conocido por precipitar a valores de pH desde 9. Otro elemento que pudo presentar interferencia es el Al, el cual pudo haber reaccionado con parte del Fe del agua quitándole sitios activos al ASS, que pueden explicar la componente coloidal, así como la menor formación del complejo Fe_{total} -ASS.

Se hace necesario optimizar este sistema, utilizando quizás otros ácidos y bases que puedan evitar las interacciones con los demás cationes, así como utilizar otros métodos de separación tales como la osmosis inversa que permitirían una diferenciación mas eficiente entre fases logrando una medición mas adecuada de las muestras.

