

SEPARACIÓN DE HIERRO POR INTERCAMBIO ANIÓNICO EN SUELO

María del Rocío Arvizu Torres, Diana Magdalena Cruz Gómez, Edith Valle-Moya
Centro Nacional de Metrología (CENAM), km. 4.5 Carr. Los Cués, 76241, El Marqués, Querétaro.
01 442 211 0500 Ext 3902, marvizu@cenam.mx

Resumen: El método de dilución isotópica con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (DI-ICP-MS), provee alta exactitud y bajos límites de detección en la medición de hierro. Su aplicación requirió la selección de isótopos libres de interferencias isobáricas, poliatómicas y doblemente cargadas, por lo que se desarrolló un método de separación de intercambio aniónico para el hierro en muestras de suelo, con la finalidad de reducir las interferencias de matriz, los altos sólidos disueltos para mejorar el nivel de incertidumbre.

1. INTRODUCCIÓN

El hierro (Fe) es esencial para la nutrición en seres humanos, es vital en el proceso de respiración y es un constituyente de diversas enzimas[1]; en el suelo es nutriente primario en el cultivo de plantas. Existen diversos métodos de medición de Fe, como el método de dilución isotópica con espectrometría de masas y plasma acoplado inductivamente (DI-ICP-MS), de uso en certificación de materiales de referencia[2], para su aplicación requiere de isótopos de Fe libres de interferencias[3,4]; por lo que es necesario aplicar un método de separación; diversos métodos han sido empleados [4,5]. En este trabajo se expone el desarrollo del método de separación de Fe en suelo industrial tipo arenoso de origen riolítico contaminado y cambisol éutrico de uso agrícola no contaminado, utilizando intercambio aniónico, en combinación con ICP-MS de sector magnético, en media resolución, con el Patrón Nacional de Cantidad de Sustancia de Elementos Químicos empleando el Método de Dilución isotópica (CNM-PNQ-5).

2. MÉTODO DE SEPARACIÓN DE Fe Y MEDICIÓN CON DI-ICP-MS

Las disoluciones acuosas de cloruro de hierro contienen en equilibrio, las siguientes especies: Fe^{3+} , $[\text{FeCl}_2]^+$, $[\text{FeCl}_3]$ y $[\text{FeCl}_4]^-$. Con base a la información de las constantes globales de formación, se realizó el diagrama de distribución de especies de Fe-Cl para determinar la formación de los complejos iónicos de Fe, base del desarrollo del método de separación. Para el desarrollo, se empleó una disolución sintética (W_{3-2}) de referencia con los elementos interferentes y 49.4 mg/kg de Fe [8]. Se diseñaron experimentos de separación de Fe por intercambio aniónico con resina base fuerte tipo 1, aniónica, con grupos funcionales aminos cuaternarios, para intercambiar los complejos aniónicos de Fe y separarlo con recobros de Fe de $\approx 90\%$, empleando bajos volúmenes de ácidos de alta

pureza. Se variaron los volúmenes de HCl y agua como eluyentes, en primeras fracciones HCl 12 M y 6 M, hasta las últimas de HCl 0.5 M. En el primer experimento se planeó obtener 8 fracciones de volúmenes de 1 mL, posteriormente en los subsecuentes de 2 mL. Para cada experimento con disolución sintética, se midió cada fracción el Fe en el ICP-AES (Perkin Elmer Optima 8300 a 238.204 nm) y en ICP-SFMS (Element 2, Thermo Finnigan) en media resolución, los elementos K, Na, Mg, Al, Ca, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Zr, Nb, Mo, Cd y Pb y en modo alta resolución los elementos K y As. Se evaluó en cada fracción la separación del Fe y su eficiencia en gráficos. El método de separación óptimo se aplicó a las muestras de suelo industrial y agrícola, pesándose 0.4 g de muestra, 2 mL de disolución de isótopo enriquecido ^{57}Fe (500 mg/kg), 10 mL de HCl, 4 mL de HNO_3 , 2 mL de HF, 2 mL de H_2O_2 y 1 mL H_3BO_3 (4 %); las muestras se trataron en un sistema de digestión de reacción acelerada asistida por microondas (MW) CEM modelo MARS 6, con vasos de alta presión (XP-1500 plus). Las muestras fueron evaporadas y aforadas en disolución de HCl 6 M para asegurar la formación del complejo $[\text{FeCl}_4]^-$. Se obtuvieron primero 2 fracciones de 2 mL, 1 fracción de 4 mL y finalmente 2 fracciones de 2 mL. Se evaluaron en las fracciones los pares isotópicos libres de interferencias, considerando los isótopos ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe y como referencia el ^{57}Fe , comparándose con los valores emitidos por IUPAC [6]. La medición de Fe se realizó con el método de doble dilución isotópica con igualación de la relación isotópica, empleando las relaciones isotópicas $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$, $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ [2,6]. La validación de los resultados del método de separación de Fe con DI-ICP-SFMS, se participó en una comparación internacional en marco del Grupo de Trabajo de Análisis Inorgánico del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia: Metrología en Química y Biología (IAWG-CCQM), de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En Fe se separó en la penúltima fracción con un recobro satisfactorio de (94 a 97) % y los elementos alcalinos y alcalinotérreos en las primeras fracciones, minimizando las interferencias de matriz para el Fe [3]. En la figura 1a, para la Prueba I el Fe se midió en las fracciones en el ICP-AES, observándose en los resultados que el Fe se separa en las fracciones 5, 6, (HCl 0.5 M) 7 y 8 (H₂O), con un recobro entre todas las fracciones del (38 al 75) % y con alta variabilidad; por lo que se planteó otra prueba (II) juntando las primeras fracciones a 2 mL y las fracciones donde se eluye el Fe, se combinan en una fracción de 4 mL para obtener mejor reproducibilidad y mejor recobro del Fe de (~73) %, donde el Fe se eluye principalmente en la fracción 3 (HCl 0.5 M).

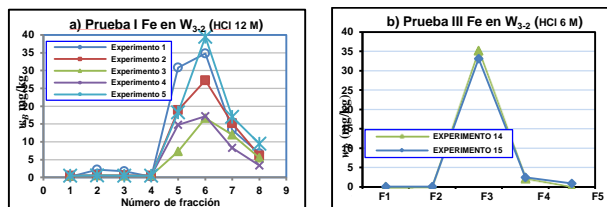


Fig. 1. a) Separación de Fe en disolución W₃₋₂, n = 5. **b)** Separación de Fe en disolución W₃₋₂, n = 2.

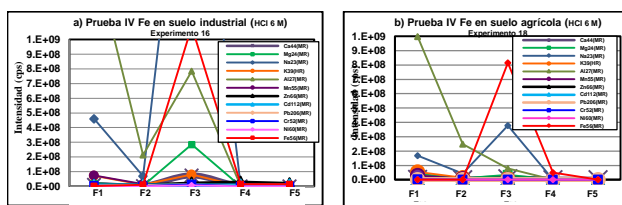


Fig. 2. a) Separación de Fe en suelo industrial (HCl 6 M) y sus interferencias. **b)** Separación de Fe en suelo agrícola (HCl 6 M) y sus interferencias.

En la Prueba III (figura 1 b), al reducir el contenido de HCl en el aforo de la muestra, de 12 M a 6 M, se observa que el Fe es eluido en la fracción 3 (HCl 0.5 M), con mejor precisión y no se observa diferencia significativa en el recobro (73 al 76) %, con respecto a la prueba II. En la Prueba IV, los resultados obtenidos del método de separación desarrollado en la prueba III, con 6 M de HCl en muestras de suelo natural contaminado y agrícola (ver figuras 2a y 2b), realizando la medición del Fe en ICP-MS, se observa la separación del Fe en la fracción 3 (HCl 0.5 M), con un recobro satisfactorio de 93 %. En ambas muestras, se observan contenidos no significativos de Na, Al, Mg y K.

La validación del método de separación de intercambio aniónico en Fe en las muestras de suelo, se realizó con dilución isotópica (DI) e ICP-SFMS, participando en la comparación internacional en el

Grupo de Trabajo de IAWG-CCQM BIPM, donde participaron institutos de metrología de diversos países: Argentina, Australia, Bélgica, Brasil, Canadá, Estados Unidos, Francia, Hong Kong, India, Japón, Kenia, México, Perú, P.R. China, Rumania, Rusia, Eslovenia, Sudáfrica, Turquía. En las figuras 3a y 3b se muestran los resultados satisfactorios, con incertidumbres relativas de medición de w(Fe) de 1.7 % para suelo no contaminado y 2.7 % para suelo contaminado.

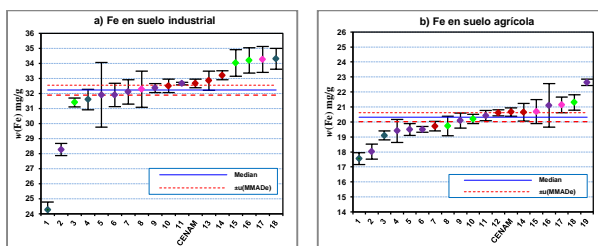


Fig. 3. a) Comparación de suelo industrial. **b)** Comparación de suelo agrícola.

5. CONCLUSIONES

El método de separación de intercambio aniónico para Fe en ambas muestras de suelo empleando HCl 6 M, obtuvo buen resultado con recobros de (94 y 97) % respectivamente. La w(Fe) separado en las muestras de suelo fue medido con el Patrón Nacional CNM-PNQ-5, en las relaciones isotópicas (R_b) ⁵⁷Fe/⁵⁶Fe y ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe, con excelentes incertidumbres relativas de (1.7 a 2.7) %.

REFERENCIAS

- [1] J. S. Kosse, A. C. Yeung, A. I. Gil, D. D. Miller, A rapid method for iron determination in fortified foods, Food Chemistry, 75, 371-376, 2001.
- [2] Rienitz O., Development of analytical chemistry Primary Method for the determination of physiologically relevant inorganic components in human serum, PTB-Report. PTB-ThEx-19, Braunschweig, De. 2001.
- [3] Arvizu T. M.R., Moya V. E., Pedraza A. G., 2012, Método de separación de cadmio por intercambio aniónico para su medición por dilución isotópica con espectrometría de masas, Simposio Metrología 2014, Qro., Mex.
- [4] I. Kazan H. J. Korkisch, Anion-exchange separation of iron, cobalt and nickel, Analytica Chimica Acta, 32, 46-51, 1965.
- [5] Vogl, P. Klingbeil, W. Pritzkow, G. Riebe., High accuracy measurements of Fe isotopes using hexapole collision cell MC-ICP-MS and isotope dilution for certification of reference materials, J. Anal. At. Spectrom., 18, 1125-1132, 2003.
- [6] M. Berglund, M.E. Wieser. Isotopic compositions of the elements 2009, Pure Applied Chemistry, 83, 397-410, 2011.