

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIERRO CON dPKPH Y APLICACION AL CONTENIDO DE HIERRO TOTAL EN SUELOS AGRICOLAS

POR

MANUEL P. MANUEL-VEZ y MANUEL GARCIA-VARGAS

Departamento de Química Analítica. Universidad de Cádiz. Cádiz. Spain

*Recibido el 3 de marzo de 1992*

*En versión definitiva el 17 de noviembre de 1992*

**RESUMEN.**—La picolinoilhidrazona de 2,2'-dipiridilcetona (dPKPH) reacciona con hierro (II) en medio acuo-etanólico formando un complejo de color verde ( $\lambda_{\text{máx.}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7,0 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1}$ ) de estequiometría 2:1. El método es relativamente sensible y muy selectivo y ha sido aplicado a la determinación de hierro en suelos agrícolas. El complejo verde puede ser también extraído en cloroformo puro ( $\lambda_{\text{máx.}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6,7 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), con lo que la determinación de hierro se hace más selectiva y potencialmente más sensible.

**SUMMARY.**—2,2'-dipyridilketona picolinoyhidrazona (dPKPH) react with iron (II), in aqueous ethanolic solution, to produce a green 2:1 complex ( $\lambda_{\text{máx.}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7,0 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). The method present attractive sensitivity and high selectivity, and has been applied to determination of iron in agricultural soils. The extraction into chloroform of green complex is possible ( $\lambda_{\text{máx.}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6,7 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); in this manner the method is more selective and potentially more sensitive.

### INTRODUCCION

Las aroilhidrazonas pueden actuar como ligandos polidentados (1, 2), formando complejos coloreados con iones metálicos de transición que han sido usados para la determinación de los mismos. En este sentido, para la determinación espectrofotométrica de trazas de hierro se han propuesto los ligandos: benzoilhidrazonas de 2-acetilpiridina (3) y de di-2-piridilcetona (4), y saliciloilhidrazonas del picolinaldehído (5), y de 2-acetilpiridina (6).

En este trabajo se exponen las características y propiedades analíticas del complejo de hierro (II) con el reactivo picolinoilhidrazona de la 2,2'-dipiridilcetona (dPKPH). Se propone un método espectrofotométrico para la determinación de hierro al nivel del ppm, basado en la formación del complejo Fe(II)-dPKPH, en medio acuo-etanólico. Con objeto de hacer más selectivo y potencialmente sensible la determinación de hierro, se ha efectuado también la extracción con cloroformo del complejo verde de Fe(II).

Se ha empleado este complejo metálico en medio acuoso como especie absorbente para la determinación de hierro en muestras de suelos agrícolas, habiéndose comparado la exactitud del método con la determinación de Fe por espectroscopia de A.A.

### EXPERIMENTAL

#### Aparatos

Se han usado espectrofotómetros UV-V Varian 634 S, de absorción atómica Perkin-Elmer 2280, y de IR Perkin-Elmer 1600 (FT-IR), así como espectrómetro de masas VG 12250 (70 ev).

#### Disoluciones y reactivos

Todos los reactivos y disolventes empleados han sido de pureza analítica (PANREAC, MERCK y SIGMA).

El reactivo dPKPH ha sido sintetizado por condensación de cantidades equimoleculares de picolinolihidracida (PH) y 2,2'-dipiridilcetona, previamente disueltas en etanol, en medio ligeramente ácido y llevando a reflujo una hora. El sólido obtenido (dPKPH) muestra un análisis elemental que está de acuerdo con la fórmula empírica  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ .

Su espectro de masas confirma una rotura del compuesto por el enlace CO-N, rindiendo dos especies cargadas de composición (a)  $\text{pyCO}$  y (b)  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{N} \cdot \text{NH}$ , siendo el ión (a) generalmente el pico base en las saliciloilhidrazonas (7) o en las benzoilhidrazonas (8). El pico base de dPKPH es mostrado en la m/e 168, lo cual puede estar originado por un reagrupamiento esqueletal y pérdida de dos nitrógenos en el ión (b). Las bandas más características del reactivo (disco de KBr) son: 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$ , ancha y débil ( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 3050-3010  $\text{cm}^{-1}$ , media débil ( $\nu_{\text{-CH}}$ ); 1690  $\text{cm}^{-1}$ , media fuerte (amida I); y 1490  $\text{cm}^{-1}$ , fuerte (amida II) (7, 9-11). En la región de 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$  el compuesto dPKPH muestra una débil banda ancha, asignada a la vibración de tensión de la agrupación NH y que puede ser debida probablemente a enlace intramolecular de hidrógeno (11).

El reactivo es muy soluble ( $s > 30 \text{ g/l}$ ) en etanol ( $\lambda = 321$ ,  $\rho = 16900$ ;  $\lambda = 275$ ,  $\rho = 12600$ ), dimetilformamida y alcohol isobutilico, soluble ( $2 \text{ g/l} < s < 10 \text{ g/l}$ ) en acetona y metil isobutilcetona a y poco soluble ( $s < 1 \text{ g/l}$ ) en agua ( $\lambda = 319$ ,  $\rho = 38200$ ;  $\lambda = 277$ ,  $\rho = 29400$ ) y cloroformo ( $\lambda = 332$ ,  $\rho = 18.700$ ;  $\lambda = 279$ ,  $\rho = 14200$ ); ( $\lambda$  en nm y  $\rho$  en  $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Se han empleado las disoluciones reguladoras cloroacético/hidróxido potásico (pH 2.5-3.0), hidróxido potásico/ácido bórico (pH 8-8.5), amoniaco/cloruro amónico (pH 9.5-10) y ácido acético/acetato sódico de diferentes pH.

#### Procedimiento de determinación de Fe(II)

##### A. En medio homogéneo

En matraces aforados de 25 ml se adicionan entre 25-125  $\mu\text{g}$  de Fe(II), 5 ml de disolución reguladora acético-acetato de pH 4,9, 0,25 ml de disolución de ácido ascórbico del 5 % p/v y 5 ml de di-

solución etanólica de dPKPH al 0,2 % p/v. Se enrasan con agua destilada y se mide su absorbancia a 700 nm al cabo de veinte minutos de preparadas las muestras, frente a agua.

### B. Con extracción en cloroformo

En embudos de decantación de 100 ml de capacidad se adicionan entre 1.5 y 50  $\mu\text{g}$  de Fe(II), 3 ml de agua destilada, 2 ml de disolución reguladora acético-acetato de pH 4,9, 0,25 ml de ácido ascórbico al 5 T p/v, y 4 ml de disolución de dPKPH al 0,1 % p/v en etanol. Después de homogeneizar se deja estar veinte minutos y se agita durante tres minutos con 10,0 ml de cloroformo. Se decantan las fases y se seca el extracto orgánico añadiendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, midiéndose la absorbancia a 700 nm frente a agua destilada.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Estudio del sistema d-PKPH-Fe(II)

#### A. Comportamiento en medio homogéneo

El estudio de la reaccionabilidad de dPKPH con 44 iones metálicos a distintos valores de pH (pH 1; 2,7; 4,5; 8,5 y 9,5) demuestra que los sistemas dPKPH-M, donde M es: Fe(II), Co(II) y Ni(II) son los más adecuados analíticamente.

Las disoluciones del complejo dPKPH-Fe(II), en medio agua-etanol 4:1, presentan una coloración verde, son estables 1 día al menos y poseen dos máximos a 700 nm y a 368 nm, así como un hombro a 435 nm. La absorción del reactivo es nula a 700 nm y muy pequeña a 435 nm, lo cual presenta una significativa ventaja para la precisión de las medidas de absorbancia (Fig. 1 A, curva 1). El estudio del pH óptimo muestra una zona comprendida entre 4 y 10,5 en la que se consigue un máximo desarrollo de la absorbancia (Fig. 1, B). Puesto que la zona óptima de formación del complejo de Fe(II) incluye la posibilidad de emplear acético-acetato, se ha usado esta disolución reguladora de pH 4,9, comprobándose además que la absorbancia de las disoluciones no varía apreciablemente hasta concentración final de 0.4 M.

El porcentaje de etanol más conveniente para desarrollar la reacción, en orden a evitar la precipitación del reactivo y/o complejo, se ha establecido en el 20 % del mismo con objeto de posibilitar la adición de más volumen de disolución acuosa. Otros disolventes orgánicos (acetona o dimetilformamida) no aportan mejoras en la sensibilidad de la reacción. Con objeto de mantener el hierro en estado de oxidación divalente se ha estudiado la influencia de la adición de ácido ascórbico, habiéndose establecido que la adición del 0,04 % p/v es suficiente para obtener la absorbancia óptima.

Se ha evaluado que la relación molar ligando/metal es suficiente para la formación del complejo a partir del orden 37, habiéndose elegido para posteriores experiencias la relación  $[\text{dPKPH}]/[\text{Fe(II)}]$  igual a 73, ya que representa una concentración suficiente para determinar trazas de hierro. No obstante, ante la presencia de sustancias extrañas que interaccionen con el reactivo, puede aumentarse la concentración del ligando (máxima relación molar ligando/metal 150) para obviar este inconveniente.

La estequiometría del sistema, estudiada mediante los métodos de las variaciones continuas y el de la razón molar, es 1:2 Fe(II): dPKPH, siendo proba-

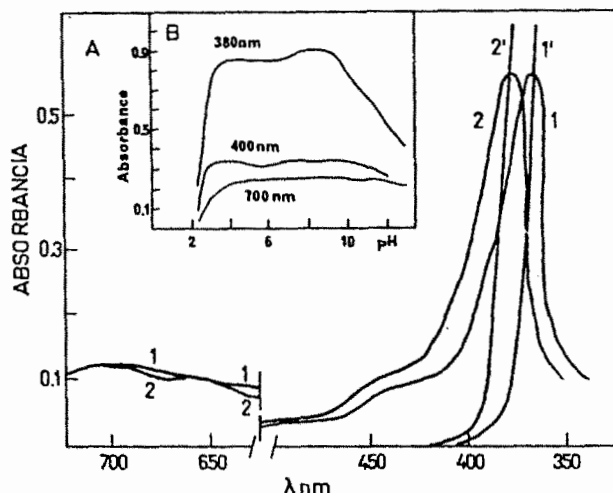


Figura 1

A. Espectros de absorción molecular del complejo dPKPH-Fe(II): curva 1, en medio acuo-etanólico (4:1); curva 2, en extracto cloroformico. B. Variación de la absorbancia del complejo, en medio acuo-etanólico, con el pH, a longitudes de onda características.

ble que el reactivo actúe como un ligando tridentado (Fig. 2). A partir de los datos de estas experiencias se ha calculado la constante condicional de formación del quelato ( $\log k_{ap} = 10,40 \pm 0,49$ ); de su valor se deduce que el complejo se encuentra algo disociado en disolución acuo-etanólica.

La variación de la fuerza iónica por la adición de sales ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NaClO}_4$ ) y el orden de adición de los reactivos no modifica la absorbancia máxima del sistema.

#### B. Extracción del quelato

Con objeto de mejorar la sensibilidad de la reacción Fe(II)-dPKPH, se ha procedido a la extracción de éste mediante un disolvente orgánico inmiscible con el agua. Se han ensayado dos sistemáticas: la primera formando el quelato en medio acuoetanólico, en las condiciones óptimas descritas, y extrayéndolo posteriormente con disolvente orgánico puro y, la segunda mediante su formación y extracción a partir de disolución acuosa de Fe(II), con el ligando disuelto en un disolvente orgánico. De los disolventes orgánicos ensayados únicamente el cloroformo consigue la extracción completa del complejo en una sola extracción, siempre que se siga la primera sistemática descrita. La comparación del espectro del extracto cloroformico con el correspondiente a la disolución acuoetanólica muestra un desplazamiento batocrómico del máximo de 368 nm (acuoetanólica) a 385 nm (cloroformica), manteniéndose el valor del máximo de 700 nm (Fig. 1 A, curva 2).

El estudio del pH muestra una zona óptima de extracción coincidente con la deducida en el medio acuoetanólico. Los restantes parámetros, optimizados en medio acuo-etanólico, son adecuados para la total extracción del complejo. El tiempo de agitación óptimo es de tres minutos y la relación  $V_{ac}/V_{org}$  de 1, para el rango de concentración de Fe(II) ensayado ( $\leq 5 \mu\text{g/ml}$  Fe(II)).

La eficiencia de la extracción se ha calculado por

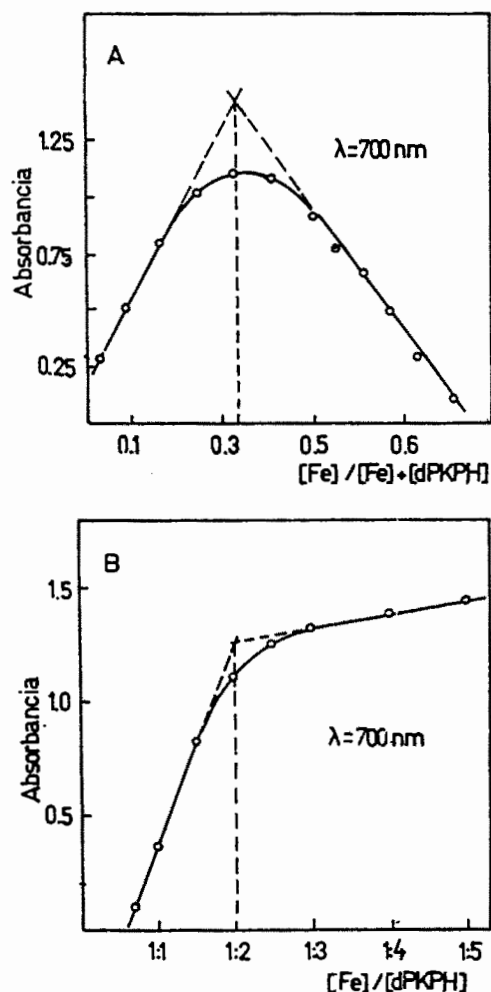


Figura 2

Determinación de la estequiometría del complejo dPKPH-Fe(II), en medio acuo-etanólico (4:1), mediante los métodos de las variaciones continuas (A) y de la razón molar (B).

evaporación a sequedad del extracto clorofórmico y posterior lixiviación con ácido nítrico en caliente, examinándose por espectrofotometría de absorción

atómica (AAS) la disolución resultante. El porcentaje de recuperación obtenido es del 96-105 %.

### Determinación de trazas de Fe(II) con dPKPH

#### A. En medio homogéneo

El complejo cumple la ley de Beer en el intervalo de 0,25 a 5  $\mu\text{g/ml}$  de Fe(II) a 700 nm, siendo la ecuación de la recta de regresión  $y = 0,1246x - 0,0041$  y el coeficiente de correlación  $r = 0,9999$ . La absorptividad molar de la disolución del complejo es  $\epsilon = 7,0 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , a 700 nm. La sensibilidad aparente del método, calculada por medio del doble de la fluctuación del fondo, es 0,075 ppm de Fe(II). La zona de concentraciones de Fe(II) de mínimo error fotométrico es de 2-4  $\mu\text{g/ml}$ . El estudio estadístico (nivel de confianza 95 %) de la precisión (11 muestras, cada una con 2 ppm de hierro) indica un porcentaje de error del 1,16 %.

En la Tabla 1, se resume el estudio de interferencias realizado y de la misma puede deducirse que el nivel de tolerancia para cada una de las 66 especies ensayadas en 10 veces superior al nivel de concentración de hierro añadido.

#### B. Con extracción del complejo en $\text{Cl}_3\text{CH}$

El rango de cumplimiento de la ley de Beer se amplía con la técnica de extracción, estando comprendido entre 0,15 y 5  $\mu\text{g/ml}$  (fase orgánica). La ecuación de la recta de regresión es  $y = 0,1200X - 0,002$ , siendo el coeficiente de correlación  $r = 0,9998$ . La absorptividad molar es  $\epsilon = 6,7 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , análoga al medio acuoso. La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 2 y 5 ppm de Fe(II) y la precisión es del 0,79 % (11 muestras,  $\alpha = 0,05$ ), de lo que se deduce que el método extractivo-fotométrico tiene una relativa alta reproductibilidad.

En la Tabla 2 se presenta el efecto de las interferencias sobre la determinación de Fe(II) en medio

TABLA I

Interferencias de iones extraños en la determinación de 1  $\mu\text{g/ml}$  de Fe(II), en medio acuo-etanólico

Concentración tolerada ( $\mu\text{g/ml}$ )	Especies extrañas
1000 <sup>a</sup>	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{AsO}_4\text{H}^{2-}$ , $\text{BO}_2^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , Citrato, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , Borax, Al(III), As(III), As(V), Ba(II), Be(II), Bi(III), Ca(II), Co(II), Ce(IV), Er(III), La(III), Li(I), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Nd(III), Rb(I), Sn(II), Sr(II)
700	Cd(II)
600	$\text{SCN}^-$ , Tl(I)
534	$\text{SO}_3^{2-}$
350	$\text{CrO}_4^{2-}$ , U(VI), V(V)
153	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
100	$\text{IO}_4^-$ , Cu(II), Pb(II)
50	Cr(III), Zr(IV), Oxalato
25	Au(III), Hg(II), Ho(III), Sb(III)
10	$\text{MoO}_4^-$ , Ti(IV), Yb(III), Zn(II)

<sup>a</sup>Máxima concentración investigada.

clorofórmico. De la comparación de los niveles de tolerancia dados en las tablas 1 y 2, se concluye que la utilización del complejo Fe(II)-dPKPH en medio clorofórmico mejora notablemente la selectividad de la determinación de hierro. Esto es probablemente debido a que algunas especies coloreadas que interfieren cuando el complejo de Fe(II) se mide en medio acuo-etanólico, no lo hacen en medio clorofórmico por causa de su parcial y/o total no extracción.

### Contenido de hierro en suelos agrícolas

Se ha usado el complejo verde en medio acuo-etanólico como especie absorbente para la determinación del contenido de hierro en muestras de suelos de cultivos, ya que la sensibilidad y selectividad del método en medio acuo-etanólico es suficiente para el análisis de hierro de estos suelos. Dado el interés experimental de los cultivos en las finca «La Almoraima», perteneciente a la Comarca del Campo de Gibraltar (Cádiz), se han efectuado las tomas de muestra (12) en diferentes parcelas, dedicadas fundamentalmente al cultivo de cereales (trigo, tritical), algodón y remolacha (Fig. 3).

La determinación espectrofotométrica de hierro se ha comparado con su determinación por espectrofotometría de absorción atómica; en la Tabla 3, se han recogido las concentraciones de hierro determinadas en 22 muestras de suelo, correspondientes a las diferentes parcelas. Las muestras (0.5 g) se han disgregado con FH/CIH (13). Para la determinación por AAS se han usado las mismas muestras preparadas para la determinación fotométrica, midiendo directamente en llama de aire-acetileno y a la longitud de onda de 248 nm, rendija de 0,2 mm y tiempo de integración de 5 segundos.

A los resultados obtenidos, mediante los dos métodos, se les ha aplicado el test de significación «Hipótesis nula» ( $H_0: \mu_1 = \mu_2$ ;  $H_A: \mu_1 \neq \mu_2$ ) (14). Para un nivel de significación  $\alpha = 0.05$ , se obtienen los resultados: método propuesto,  $\bar{X}_1 = 1.11$ ,  $S_1 = 5.62$  y método AAS,  $\bar{X}_2 = 2.09$ ,  $S_2 = 4.89$ . Test:  $T = 0.1477 \leq t = 2.018$ . Luego la hipótesis  $H_0$  es aceptada y ambos métodos pueden considerarse equivalentes.

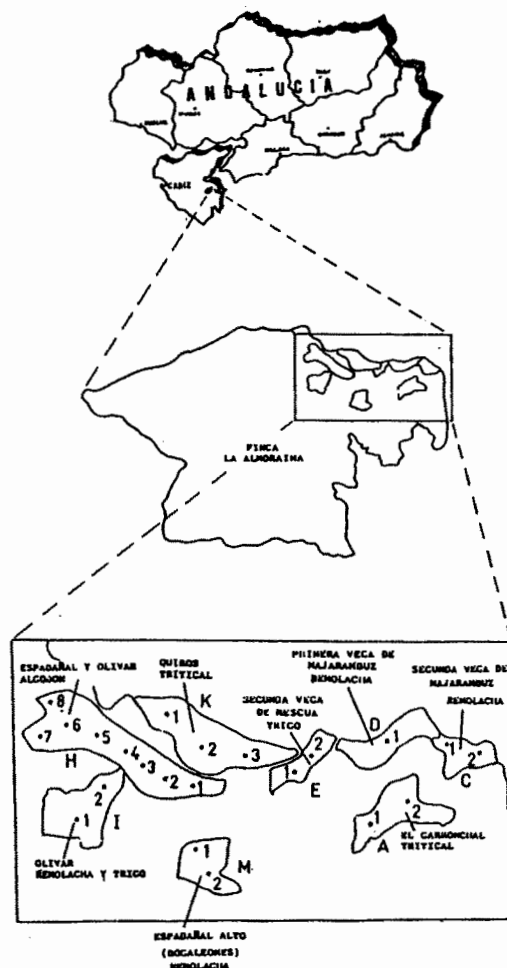


Figura 3

Mapas de situación de la finca «La Almoraima» (Cádiz), parcelas y puntos de toma de muestra.

### AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión de Investigación de Ciencia y Tecnología de M.E.C.(CICYT): PB 86/0224.

TABLA II

Interferencias de iones extraños en la determinación de  $1\mu\text{g/ml}$  de Fe(II), en extracto clorofórmico

Concentración tolerada ( $\mu\text{g/ml}$ )	Especies extrañas Extracto $\text{Cl}_3\text{CH}$
1000 <sup>a</sup>	Al(III), As(III y V), Ba(II), Bi(III), Ca(II), Co(II), Ce(IV), Er(III), La(III), Li(I), Mg(II), Rb(I), Sr(II), Ti(I), U(VI), $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{PhCOO}^-$ , $\text{BO}_2^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , Citrato, $\text{Fe}(\text{CN})_3^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{IO}_4^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ .
100	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , Cr(III), Ti(IV), Yb(III), Mo(VI), Cu(II), Zr(IV)
10	Zn(II), Au(III)

<sup>a</sup>Máxima concentración investigada.

TABLA III

Comparación entre los métodos espectrofotométricos U-V y AAS para la determinación de hierro en suelos

M	Fe encontrado (ppm)			M	Fe encontrado (ppm)		
	Fe-dPKPH	AAS	$\Delta C$		Fe-dPKPH	AAS	$\Delta C$
A-1	1,78	2,02	-0,24	H-5	2,31	2,66	-0,35
A-2	1,10	0,73	+0,37	H-6	2,59	2,49	+0,10
C-1	2,10	2,39	-0,29	H-7	1,69	1,99	-0,30
C-2	2,02	2,24	-0,20	H-8	2,51	2,53	-0,02
D-1	1,96	2,07	-0,11	I-1	1,85	1,94	-0,09
E-1	2,77	2,68	-0,09	I-2	1,60	1,46	+0,14
E-2	1,10	1,11	-0,01	K-1	2,34	2,17	+0,17
H-1	2,02	1,99	+0,03	K-2	2,94	2,46	+0,37
H-2	3,16	2,68	+0,48	K-3	2,30	2,04	+0,26
H-3	1,92	2,12	-0,20	M-1	2,32	2,11	+0,21
H-4	2,25	2,05	+0,20	M-2	1,83	2,04	-0,21

Las muestras (M) se identifican por una letra, que corresponde a una parcela, y un número. Ver Fig. 3.

## BIBLIOGRAFIA

- AGGARWALL, R. C. y RAO, T. R.; *Transit Met. Chem.* 2, 21, (1977).
- AGGARWALL, R. C. y RAO, T. R.; *Transit Met. Chem.* 2, 59, (1977).
- GARCÍA-VARGAS, M., BAUTISTA, J. M., DEL TORO, P.; *Microchem J.* 26, 557 (1981).
- NAKANISHI, T. y OTANO, M.; *Microchem J.* 33, 2, 172 (1986).
- GALLEGO, M., GARCÍA-VARGAS, M., VALCÁRCEL, M.; *Analyst* 104, 613, (1979).
- GARCÍA-VARGAS, M., BAUTISTA, J. M., AVILA, J.; *Microchem J.* 27, 4, 519 (1982).
- GARCÍA-VARGAS, M., MILLA, M., HIDALGO, J. L., BAUTISTA, J. L.; *Spectrochimica Acta*, 43(A), 355 (1987).
- KINGSTON, D. G. I. et al.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2574 (1970).
- GALLEGO, M., GARCÍA-VARGAS, M., PINO, F., VALCÁRCEL, M.; *Microchem. J.*, 23, 353 (1978).
- GALLEGO, M., VALCÁRCEL, M., GARCÍA-VARGAS, M.; *Anal. Chim. Acta*, 138, 311 (1982).
- GARCÍA-VARGAS, M., BELIZÓN, M., HERNÁNDEZ-ARTIGA, M. P., MARTÍNEZ, C., PÉREZ BUSTAMANTE, J. A.; *Appl. Spectrosc.*, 40, 1058 (1986).
- JACKSON, M. L.; *Análisis Químico de Suelos*, Ed. Omega, Barcelona (1982).
- ISAAC, R. A., KERBER, J. D.; *Atomic Absorption and Flame Photometry: Techniques and Uses in Soil, Plant and water Analysis*. L. M. Walsh ed. Soil Science Society of America, Madison WI (1971).
- RÚIZ MAYA, L.; *Métodos Estadísticos de Investigación*. Instituto Nacional de Estadística. Madrid. (1977).