



# TRABAJO PRÁCTICO N°9

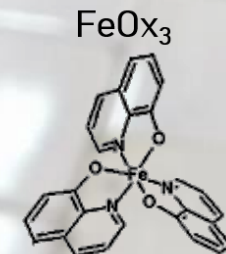
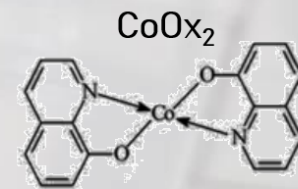
Separación y cuantificación de Co(II) y Fe(III) mediante su extracción como oxinatos en fase clorofórmica



Química Analítica Instrumental  
Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata

Mayo 2021

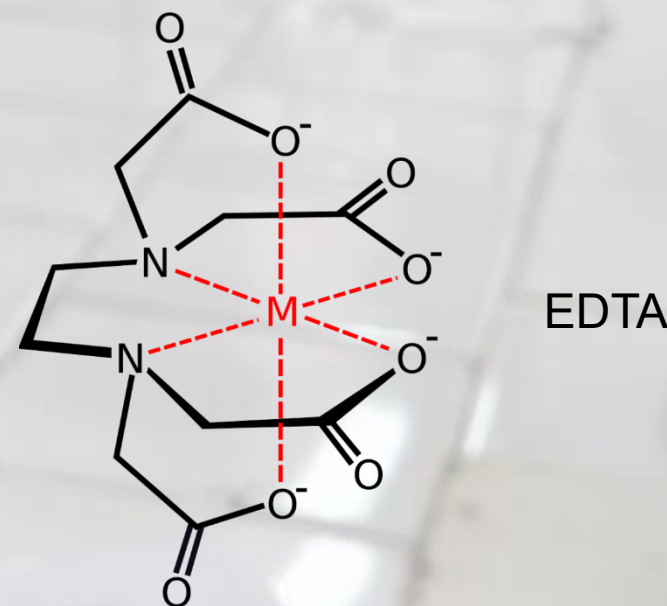
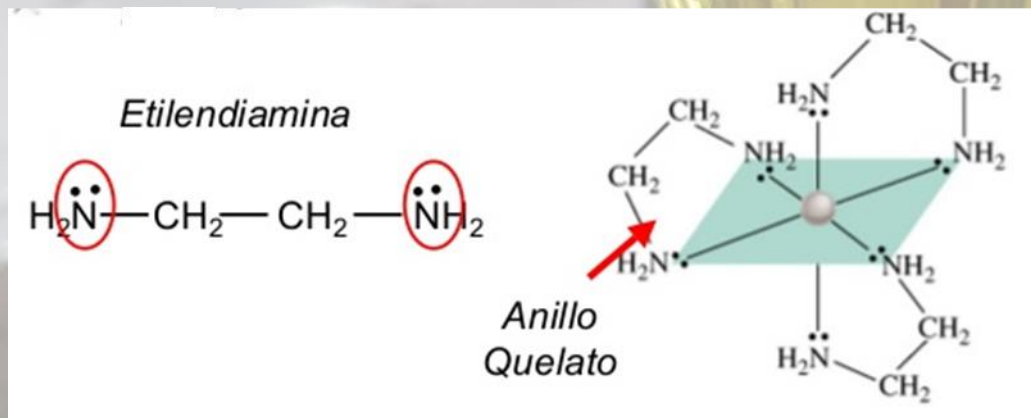
**Bioq. Christian Byrne**



## Extracción de un complejo quelato simple

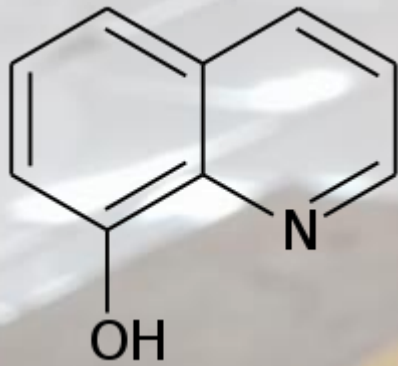
Los ligandos polidentados son aquellos que poseen 2 o más puntos de coordinación al átomo metálico central.

Cuando al enlazarse un ligando polidentado a un átomo central se forma un anillo (generalmente de 5 ó 6 miembros) el complejo se denomina **quelato**.

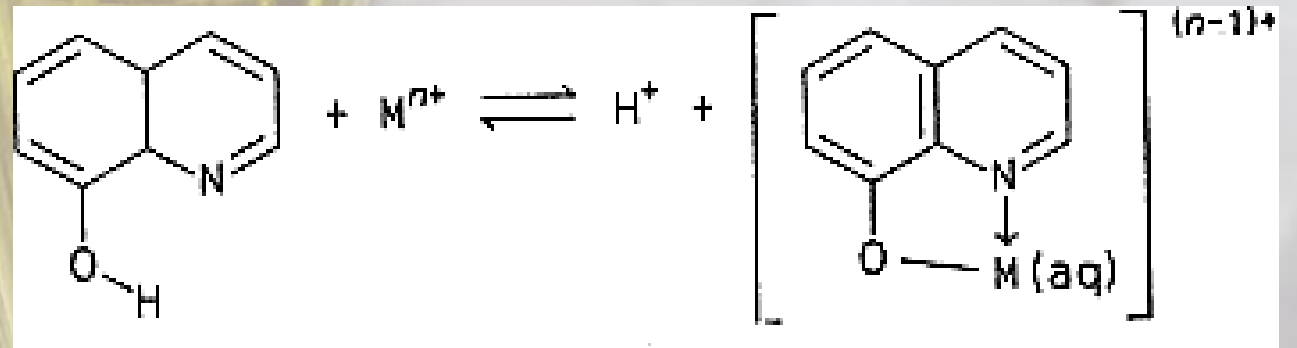


## Extracción de un complejo quelato simple

Muchos agentes quelantes orgánicos (como la oxina) son ácidos débiles que reaccionan con iones metálicos para dar lugar a complejos no cargados altamente solubles en solventes orgánicos y muy poco solubles en agua.

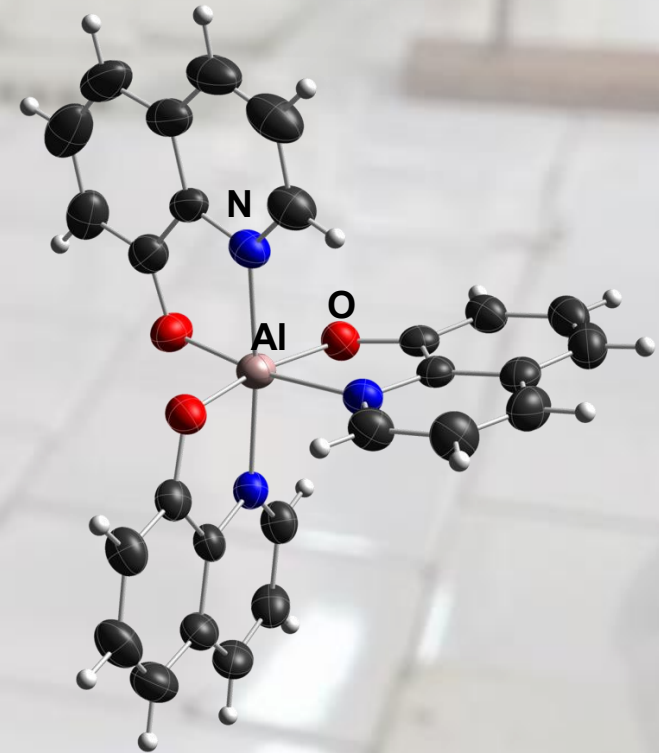
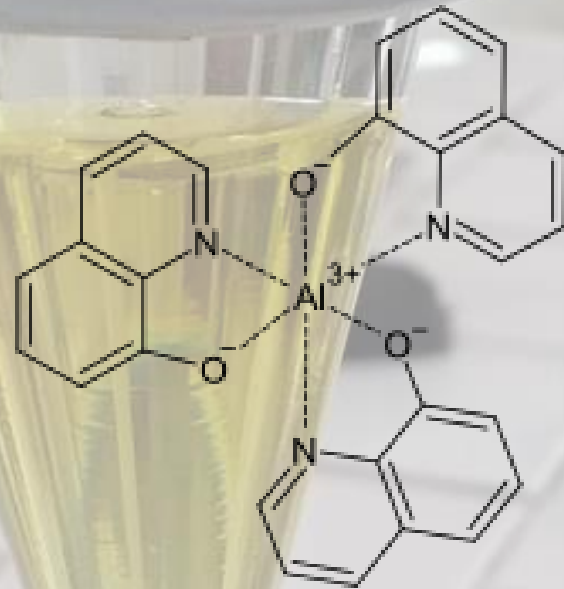
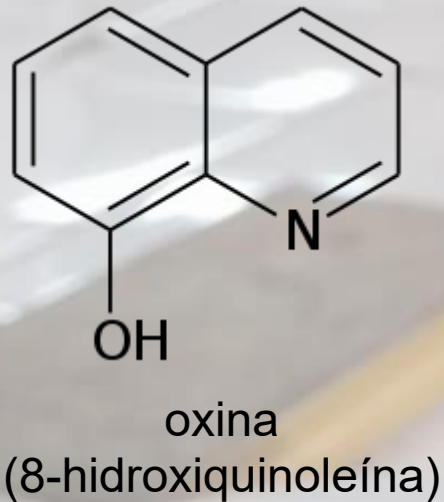


oxina  
(8-hidroxiquinoleína)



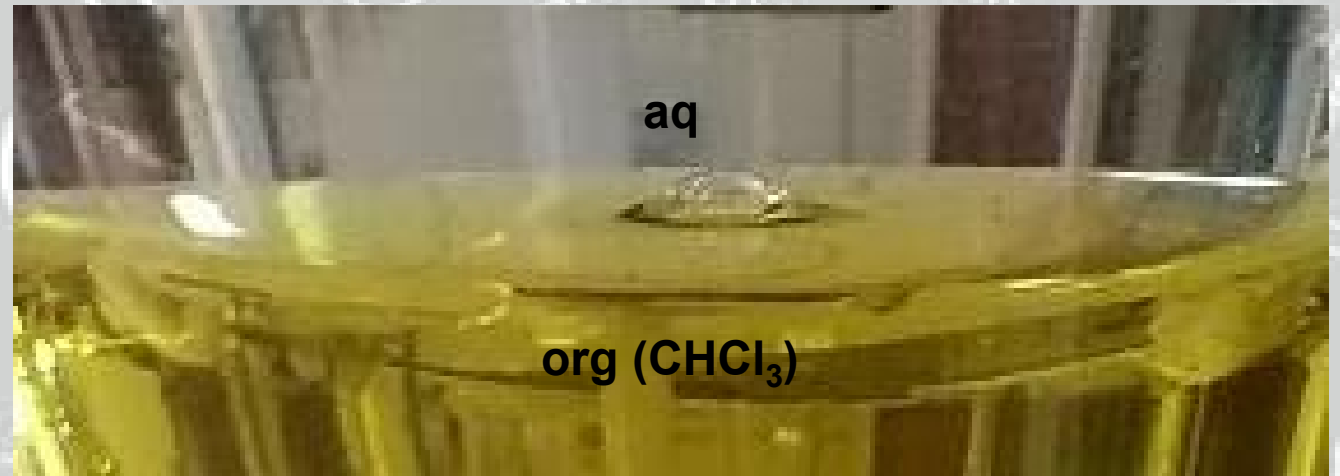
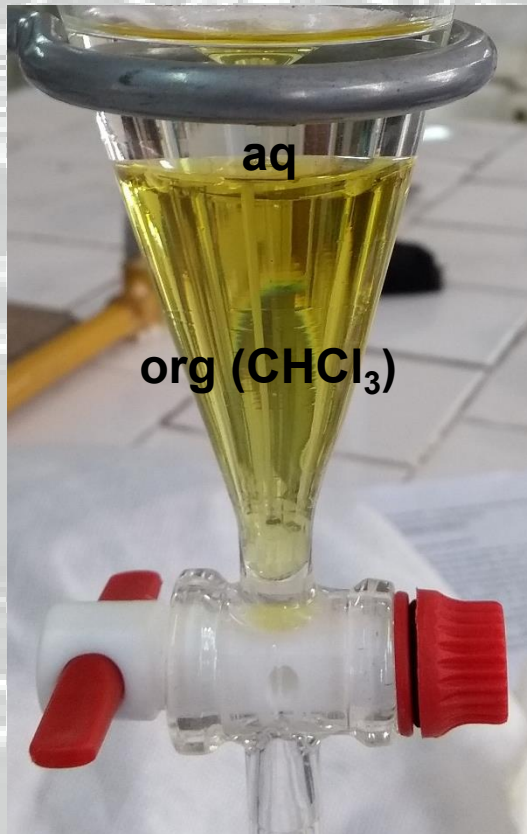
## Extracción de un complejo quelato simple

Muchos agentes quelantes orgánicos (como la oxina) son ácidos débiles que reaccionan con iones metálicos para dar lugar a complejos no cargados altamente solubles en solventes orgánicos y muy poco solubles en agua.



## Extracción de un complejo quelato simple

Por lo general los solventes orgánicos son menos densos que el agua y la fase orgánica es por ende la capa superior. Sin embargo, solventes clorados como el cloroformo  $\text{CHCl}_3$ , diclorometano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CCl}_4$  resultan más densos que el agua, por lo que la fase orgánica corresponde en este caso a la capa inferior



## Extracción de un complejo quelato simple

A continuación vamos a describir los 4 equilibrios que tienen lugar cuando una solución acuosa de un metal  $M^{+n}$  se extrae con un solvente orgánico inmiscible que contiene un exceso del agente quelante HL.

aq

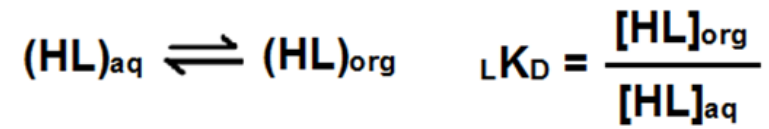
$M^{+n}$

org  
( $CHCl_3$ )

HL

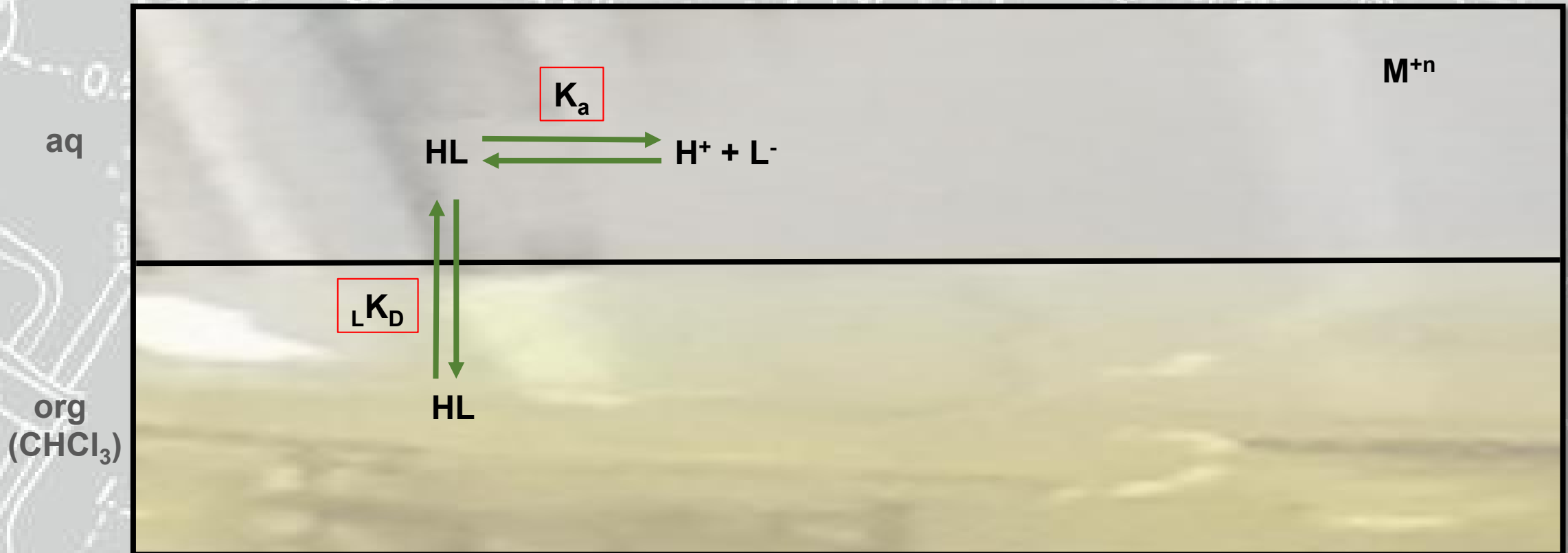
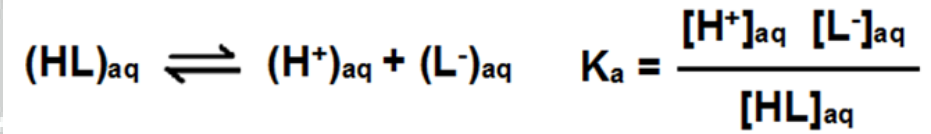
## Extracción de un complejo quelato simple

i) La partición del ligando HL entre la fase orgánica y la fase acuosa:



## Extracción de un complejo quelato simple

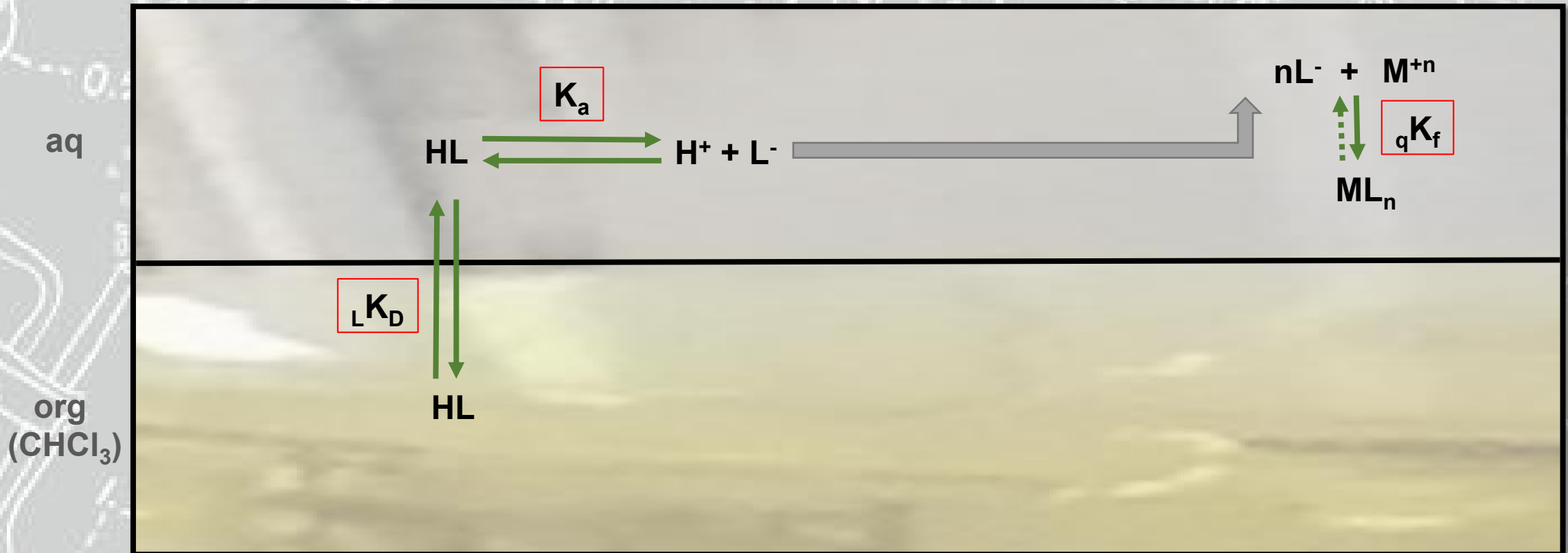
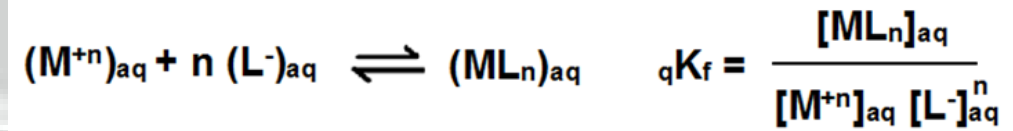
ii) La disociación ácida de HL en fase acuosa para producir H<sup>+</sup> y L<sup>-</sup>:





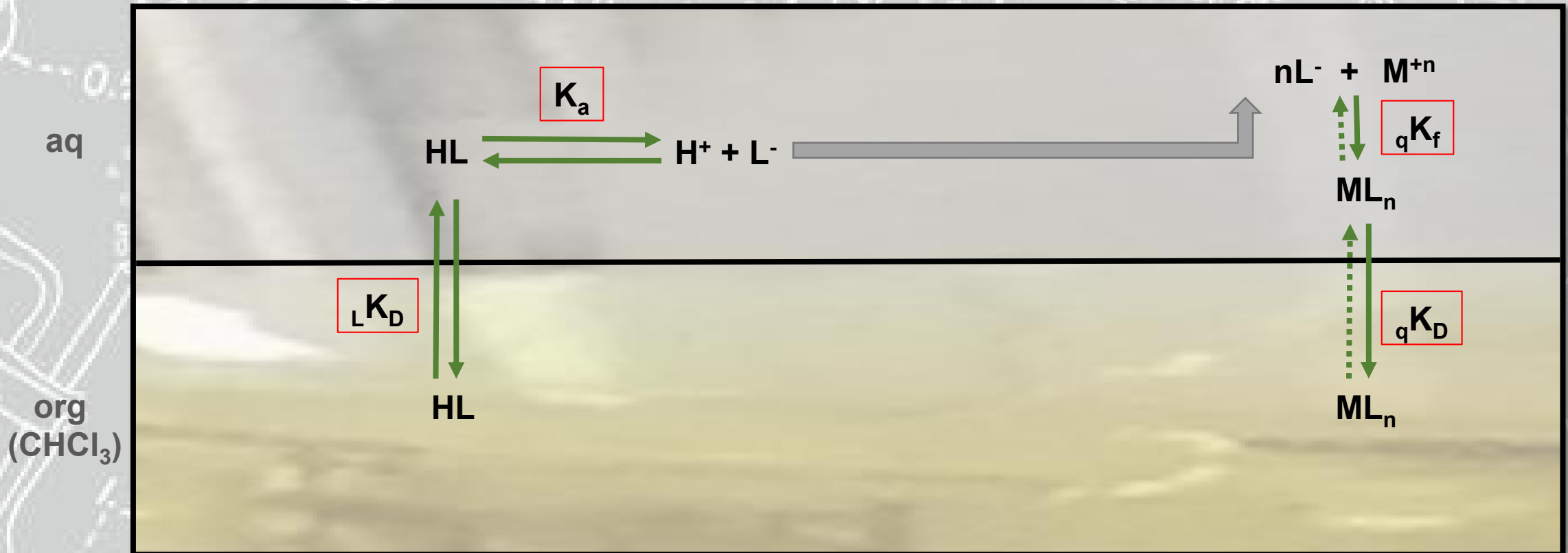
## Extracción de un complejo quelato simple

iii) La formación del complejo  $ML_n$  en la fase acuosa:



## Extracción de un complejo quelato simple

iv) La partición del complejo  $ML_n$  entre ambas fases:



## Extracción de un complejo quelato simple

La relación de distribución para el metal (D) es igual al cociente entre las concentraciones analíticas totales del metal en ambas fases:

$$D = \frac{C_M^{\text{TOTAL, org}}}{C_M^{\text{TOTAL, aq}}}$$

Conociendo D podremos calcular fácilmente el porcentaje de metal extraído en la fase orgánica (E%):

$$E\% = p \cdot 100 = \left( \frac{k'}{1 + k'} \right) \cdot 100 = \left( \frac{D \cdot V_r}{1 + D \cdot V_r} \right) \cdot 100$$

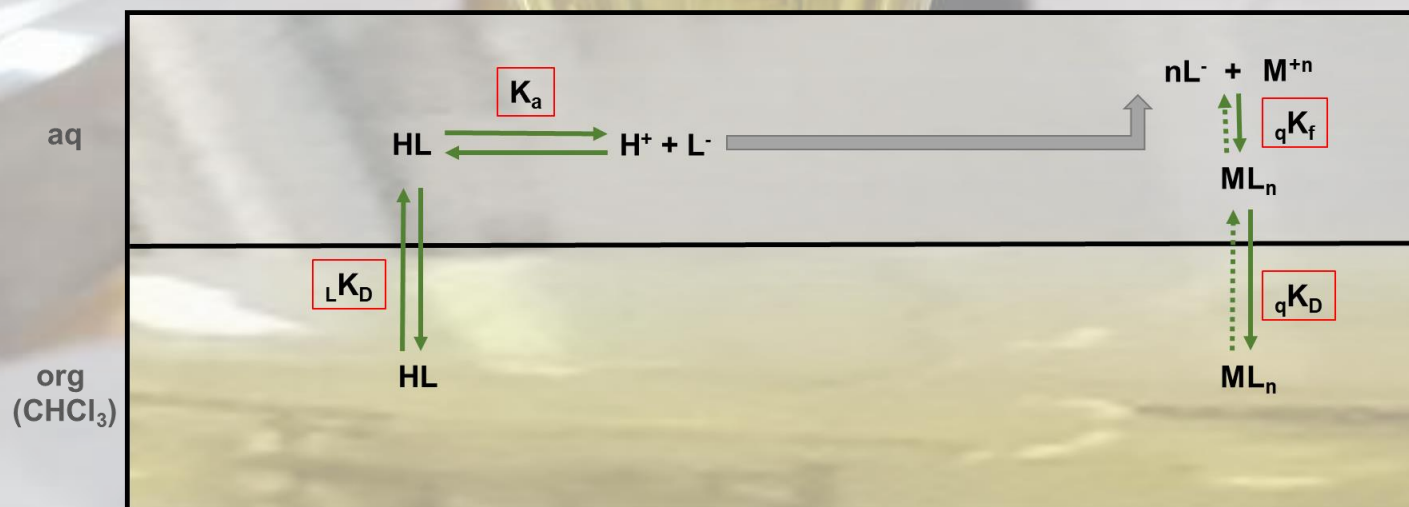
en donde  $k'$  es el factor de capacidad y el volumen relativo  $V_r$  es la relación entre el volumen de la fase orgánica y el volumen de la fase acuosa (también suele ser llamado relación de fases,  $\phi$ )

## Extracción de un complejo quelato simple

La única forma del metal en la fase orgánica es el quelato  $ML_n$ . Por otro lado, como el complejo es muy poco soluble en agua, una fracción despreciable del metal en fase acuosa está como quelato, y podemos considerar que la única forma del metal en fase acuosa es el ión simple hidratado  $M^{+n}$ :

$$D = \frac{C_M^{\text{TOTAL}}, \text{org}}{C_M^{\text{TOTAL}}, \text{aq}}$$

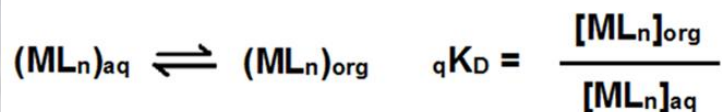
$$D = \frac{[ML_n]_{\text{org}}}{[M^{+n}]_{\text{aq}} + \cancel{[ML_n]_{\text{aq}}}}$$



## Extracción de un complejo quelato simple

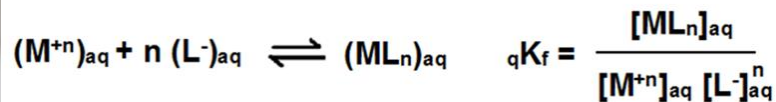
La concentración de quelato en fase orgánica puede expresarse en función de las 4 constantes o coeficientes vistos previamente.

Usando la expresión del coeficiente de reparto del quelato  ${}_qK_D$  tenemos:



$$[ML_n]_{org} = {}_qK_D [ML_n]_{aq}$$

Luego despejamos  $[ML_n]_{aq}$  de la constante de formación del complejo en fase acuosa y lo reemplazamos en la ecuación previa:



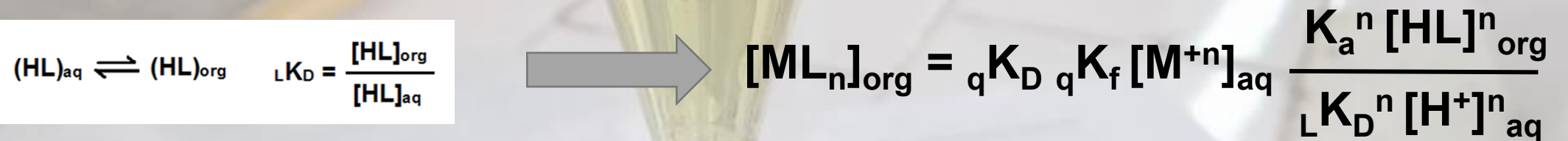
$$[ML_n]_{org} = {}_qK_D {}_qK_f [M^{+n}]_{aq} [L^-]_{aq}^n$$

## Extracción de un complejo quelato simple

A continuación reemplazamos  $[L^-]_{aq}$  por la expresión derivada de la constante de disociación ácida del ligando,  $K_a [HL]_{aq} / [H^+]_{aq}$  :



Finalmente utilizamos la expresión de  ${}_L K_D$  para obtener  $[HL]_{aq}$  y lo reemplazamos en la ecuación anterior:



## Extracción de un complejo quelato simple

De esta manera D resulta:

$$D = \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{+n}]_{aq}} = \frac{{}_qK_D \cdot {}_qK_f \cdot K_a^n}{L K_D^n} \cdot \frac{[HL]_{org}^n}{[H^+]_{aq}^n}$$

Si expresamos la ecuación anterior en forma logarítmica tenemos:

$$\log D = \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) + n \log \left( \frac{K_a}{L K_D} \right) + n \log [HL]_{org} + n \text{ pH}$$

de donde:

$$n \text{ pH} = \log D - \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{K_a}{L K_D} \right) - n \log [HL]_{org}$$

## Extracción de un complejo quelato simple

$$n \text{ pH} = \log D - \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{K_a}{L K_D} \right) - n \log [\text{HL}]_{\text{org}}$$

Se define el **pH medio** ( $\text{pH}_{1/2}$ ) como el pH correspondiente a  $D=1$ , es decir, aquel para el cual la concentración total del metal es la misma en las dos fases (y si  $V_r=1$ ,  $E\% = 50\%$ ):

$$\text{pH} = \text{pH}_{1/2} \rightarrow D = 1 \rightarrow \log D = 0$$

De esta manera resulta:

$$n \text{ pH}_{1/2} = - \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{K_a}{L K_D} \right) - n \log [\text{HL}]_{\text{org}}$$



## Extracción de un complejo quelato simple

Restando las expresiones para  $n \cdot \text{pH}$  y  $n \cdot \text{pH}_{1/2}$

$$n \text{ pH} = \log D - \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{{}_L K_a}{{}_L K_D} \right) - n \log [\text{HL}]_{\text{org}}$$

$$n \text{ pH}_{1/2} = - \log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{{}_L K_a}{{}_L K_D} \right) - n \log [\text{HL}]_{\text{org}}$$

obtenemos la siguiente expresión para  $\log D$ :

$$\log D = n (\text{pH} - \text{pH}_{1/2})$$

## Extracción de un complejo quelato simple

Vemos que D (y por lo tanto el porcentaje de metal extraído) depende de:

$$\log D = n (\text{pH} - \text{pH}_{1/2})$$

- El pH de la fase acuosa
- El  $\text{pH}_{1/2}$ , que a su vez es una función de las 4 constantes o coeficientes y de la concentración del quelante en fase orgánica  $[\text{HL}]_{\text{org}}$ .

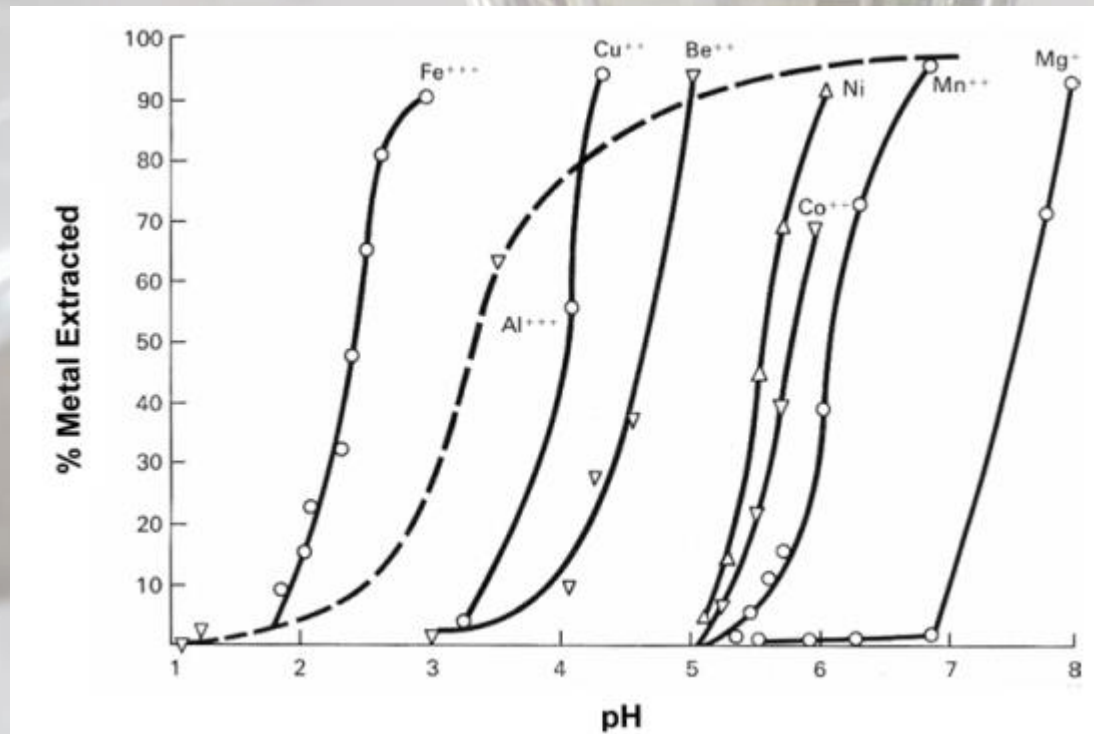
$$n \text{ pH}_{1/2} = -\log ({}_qK_D \cdot {}_qK_f) - n \log \left( \frac{K_a}{L K_D} \right) - n \log [\text{HL}]_{\text{org}}$$

Normalmente el quelante HL está presente en la fase orgánica en gran exceso con respecto a  $M^{+n}$  en la fase acuosa, por lo que  $[\text{HL}]_{\text{org}}$  se mantiene prácticamente constante durante la extracción.

La constante de equilibrio que ejerce mayor influencia en la variación del  $\text{pH}_{1/2}$  para metales diferentes extraídos con el mismo sistema quelante-solvente es la constante de formación del quelato  ${}_qK_f$ , que varía mucho de un metal a otro.  $K_a$  no cambia si empleamos el mismo quelante HL, mientras que  ${}_L K_D$  no cambia si utilizamos el mismo solvente. Finalmente, el coeficiente de partición del quelato  ${}_qK_D$  no es muy diferente para los distintos metales porque el ligando es el mismo.

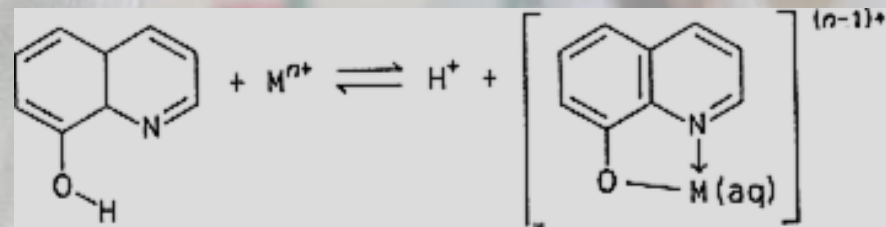
## Extracción de un complejo quelato simple

Como los valores de  $pH_{1/2}$  varían mucho de un ion metálico a otro, con frecuencia estas diferencias hacen posible extraer selectivamente un catión u otro, regulando el pH de la solución acuosa en un valor para el cual el metal que nos interesa se extraiga casi por completo, mientras que la mayor parte del otro permanezca en fase acuosa.



Isotermas extracción-pH  
(E% vs. pH)

# Extracción de un complejo quelato simple: oxinatos



132 ANALYTICA CHIMICA ACTA

SYSTEMATIC STUDY OF THE SOLVENT EXTRACTION OF METAL OXINATES  
 JIŘI STARÝ  
 Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Technical and Nuclear Physics, Praha 1, Břehová 7 (Czechoslovakia)  
 (Received June 4th, 1962)

Metal in aq. phase	Metal oxinate	(pH <sub>1/2</sub> )	
		0.100 M	0.010 M
Ag <sup>+</sup>	AgOxHOx	6.51	8.51
Ba <sup>2+</sup>	BaOx <sub>2</sub>	5.81	6.81 <sup>o</sup>
Mg <sup>2+</sup>	MgOx <sub>2</sub>	8.57	9.57 <sup>o</sup>
Ca <sup>2+</sup>	CaOx <sub>2</sub> HOx	10.38	
Sr <sup>2+</sup>	SrOx <sub>2</sub> HOx	12.06 <sup>o</sup>	
Ba <sup>2+</sup>	BaOx <sub>2</sub> HOx		
Sc <sup>3+</sup>	ScOx <sub>3</sub> HOx	3.57	4.87
La <sup>3+</sup>	LaOx <sub>3</sub>	6.46	7.46
TiO <sup>2+</sup>	TiOOx <sub>2</sub>	1.45	
ZrO <sup>2+</sup>	ZrOOx <sub>2</sub>	1.01	1.50
Th <sup>4+</sup>	ThOx <sub>4</sub>	2.91	3.80 <sup>o</sup>
VO <sup>3+</sup>	VO <sub>2</sub> Ox	0.88	1.33
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub> Ox <sub>2</sub>		~0.5
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	UO <sub>2</sub> OxHOx	2.60	3.81
Mn <sup>2+</sup>	MnOx <sub>2</sub>	5.66	6.66
Fe <sup>3+</sup>	FeOx <sub>3</sub>	1.00 <sup>o</sup>	1.50
Co <sup>2+</sup>	CoOx <sub>2</sub> HOx	3.21	5.08
Ni <sup>2+</sup>	NiOx <sub>2</sub>	2.30	3.10
Pd <sup>2+</sup>	PdOx <sub>2</sub>	<0	<0
Cu <sup>2+</sup>	CuOx <sub>2</sub>	1.37 <sup>o</sup>	1.77
Zn <sup>2+</sup>	ZnOx <sub>2</sub> HOx	3.30	5.20
Cd <sup>2+</sup>	CdOx <sub>2</sub> HOx	4.65	6.65 <sup>o</sup>
Hg <sup>2+</sup>	HgOx <sub>2</sub> (?)		
Al <sup>3+</sup>	AlOx <sub>3</sub>	2.87 <sup>o</sup>	3.77
Ga <sup>3+</sup>	GaOx <sub>3</sub>	1.07	1.57
In <sup>3+</sup>	InOx <sub>3</sub>	1.54 <sup>o</sup>	2.13
Tl <sup>3+</sup>	TlOx <sub>3</sub>		2.05
Pb <sup>2+</sup>	PbOx <sub>2</sub>	5.04	6.04
Bi <sup>3+</sup>	BiOx <sub>3</sub>	2.13	

Separación de los oxinatos de Co(II) y Fe(III) mediante su extracción a pH regulado

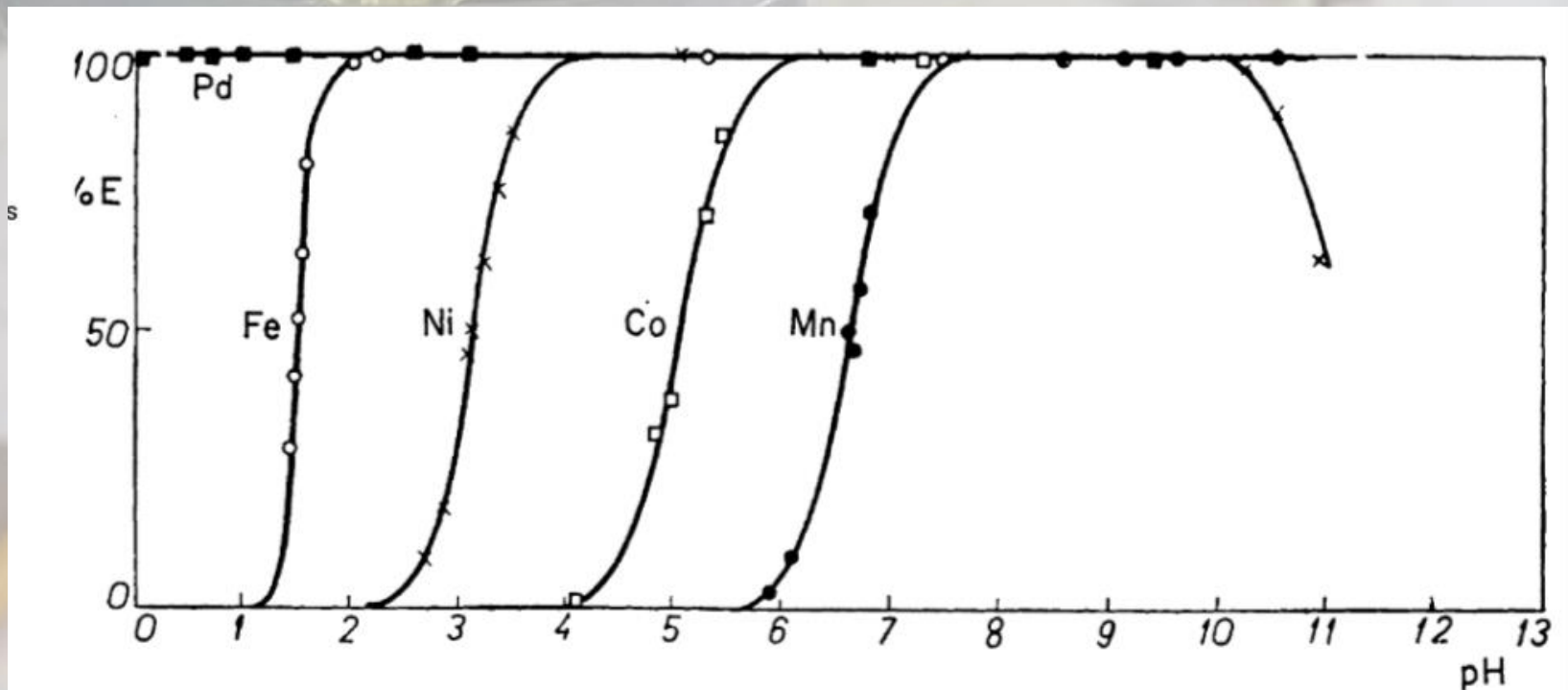


FIG. 35. Effect of pH on the extraction of Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), and Pd (II) by 0.01 M 8-hydroxyquinoline in chloroform (● Mn, ○ Fe, □ Co, × Ni, ■ Pd).

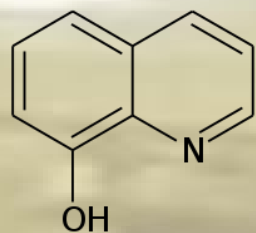
## Extracción del oxinato de Co(II) con cloroformo

Para llevar a cabo esta extracción ponemos en contacto una solución acuosa de Co(II) con una solución de oxina (HOx) en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>).

aq

Co<sup>+2</sup>

org  
(CHCl<sub>3</sub>)



HOx

## Extracción del oxinato de Co(II) con cloroformo

El cloroformo es tóxico, pudiendo causar efectos nocivos en el sistema nervioso central, hígado y riñón. Se puede absorber por inhalación o a través de la piel, por lo que deberemos trabajar bajo campana y emplear guantes para su manipulación.



### Indicaciones de peligro

H302	Nocivo en caso de ingestión
H315	Provoca irritación cutánea
H319	Provoca irritación ocular grave
H331	Tóxico en caso de inhalación
H351	Se sospecha que provoca cáncer
H361d	Se sospecha que daña al feto
H372	Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas

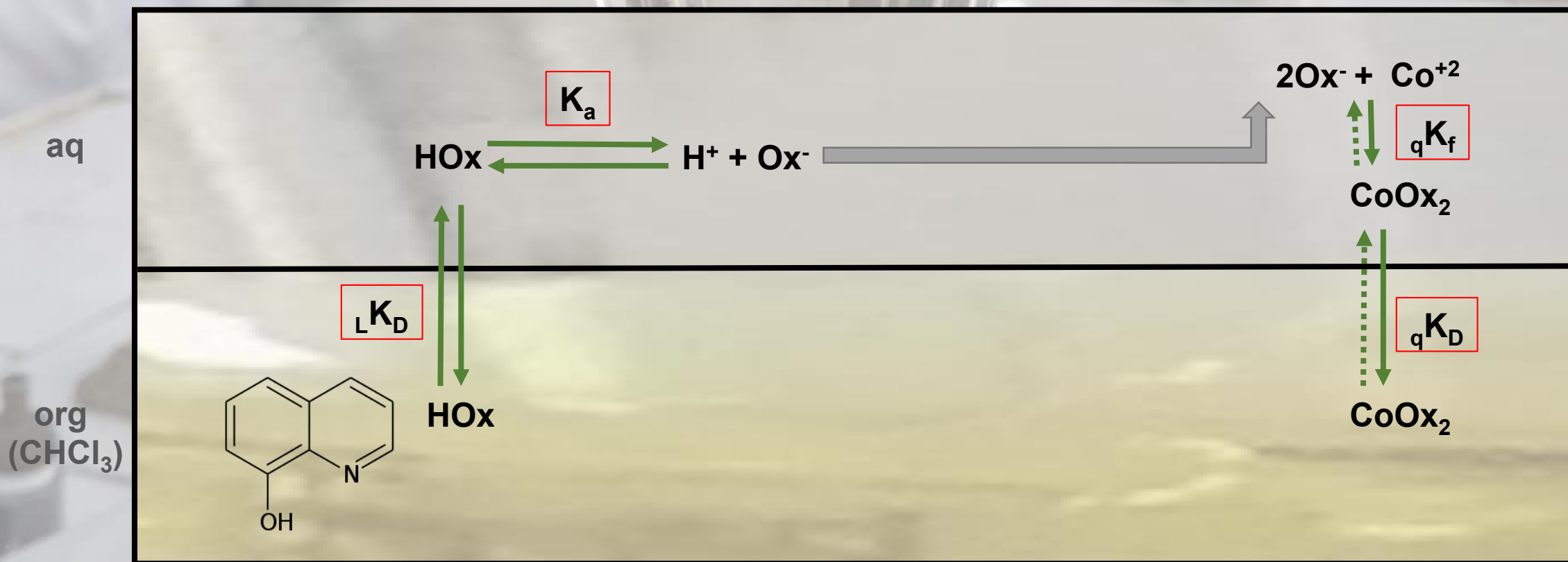
### o Efectos en la salud

- Los síntomas de una sobreexposición peligrosa incluyen dilatación de las pupilas, una sensación de calor, y parálisis, seguida posiblemente, por la muerte.
- Otros síntomas de exposición a altos niveles de cloroformo son: vértigo, somnolencia, dolor abdominal, náusea, vómitos, dolor de cabeza, respiración lenta, disminución de la presión sanguínea, fatiga, pérdida del conocimiento, e irritación de los ojos y la piel.
- Una exposición crónica a altas concentraciones (pero sin amenaza de vida inmediata), pueden producir fatiga, anorexia, anemia, visión borrosa, debilitamiento, pérdida de la memoria, temblores, hinchazón del hígado, ictericia, y daño a los riñones.
- La EPA considera al cloroformo como un probable carcinógeno humano (grupo B<sub>2</sub>).

Efecto	ppm
dolor de cabeza, vértigo, somnolencia	50 - 100
irritación de las membranas mucosas, náusea, latido cardíaco irregular	150
daño a los riñones e hígado	15000
muerte	> 15000

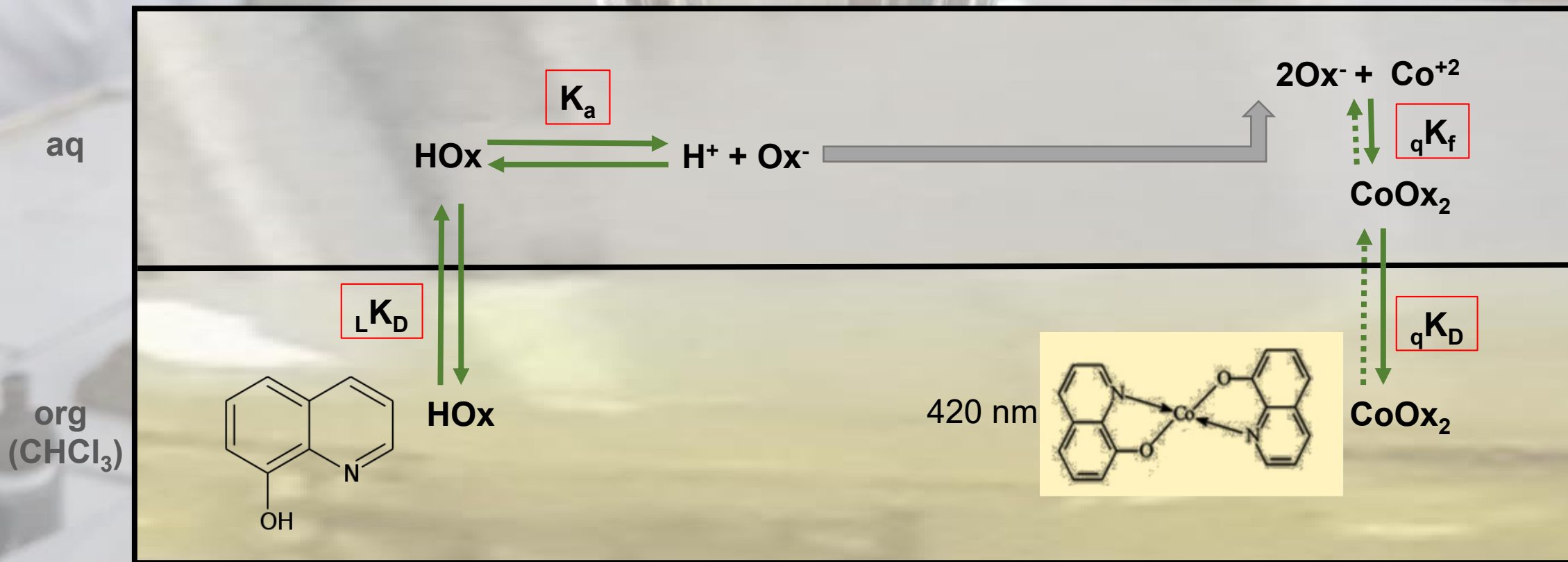
## Extracción del oxinato de Co(II) con cloroformo

La oxina (8-hidroxiquinoleína) experimenta una partición con la fase acuosa, en donde se comporta como ácido débil HOx. El oxinato Ox<sup>-</sup> forma en fase acuosa un complejo quelato con el cobalto de fórmula CoOx<sub>2</sub>, el cual tiene una gran afinidad por la fase clorofórmica.



## Extracción del oxinato de Co(II) con cloroformo

La concentración de  $\text{CoOx}_2$  en fase clorofórmica (y por ende la cantidad de Co extraído) se determina midiendo la absorbancia a 420 nm.





## Extracción del oxinato de Co(II) con cloroformo

Vimos que la cantidad de metal extraído (como complejo quelato) va a depender del pH de la fase acuosa.

$$D = \frac{C_{\text{Co, org}}}{C_{\text{Co, aq}}} = \frac{[\text{CoOX}_2]_{\text{org}}}{[\text{Co}^{+2}]_{\text{aq}} + [\text{CoOX}_2]_{\text{aq}}}$$
$$= \frac{qK_D \cdot qK_f \cdot K_a^2}{L K_D^2} \cdot \frac{[\text{HOX}]_{\text{org}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}$$

$$\log D = n (\text{pH} - \text{pH}_{1/2})$$

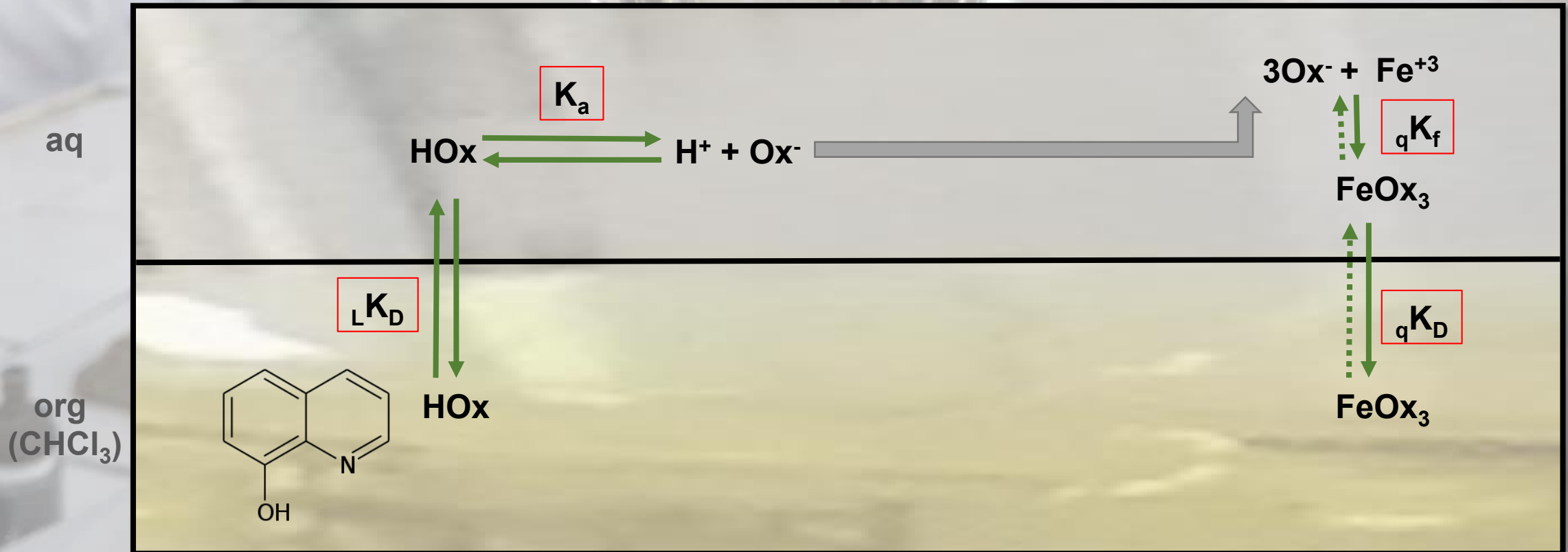
El valor de pH para el cual la cantidad de metal extraída es máxima se denomina **pH óptimo**, y se obtiene en forma experimental. Comprobaremos que para este sistema metal-ligando el pH óptimo es de 7.



**No confundir este pH óptimo con pH medio ( $\text{pH}_{1/2}$ ), pH para el cual  $D=1$ .**

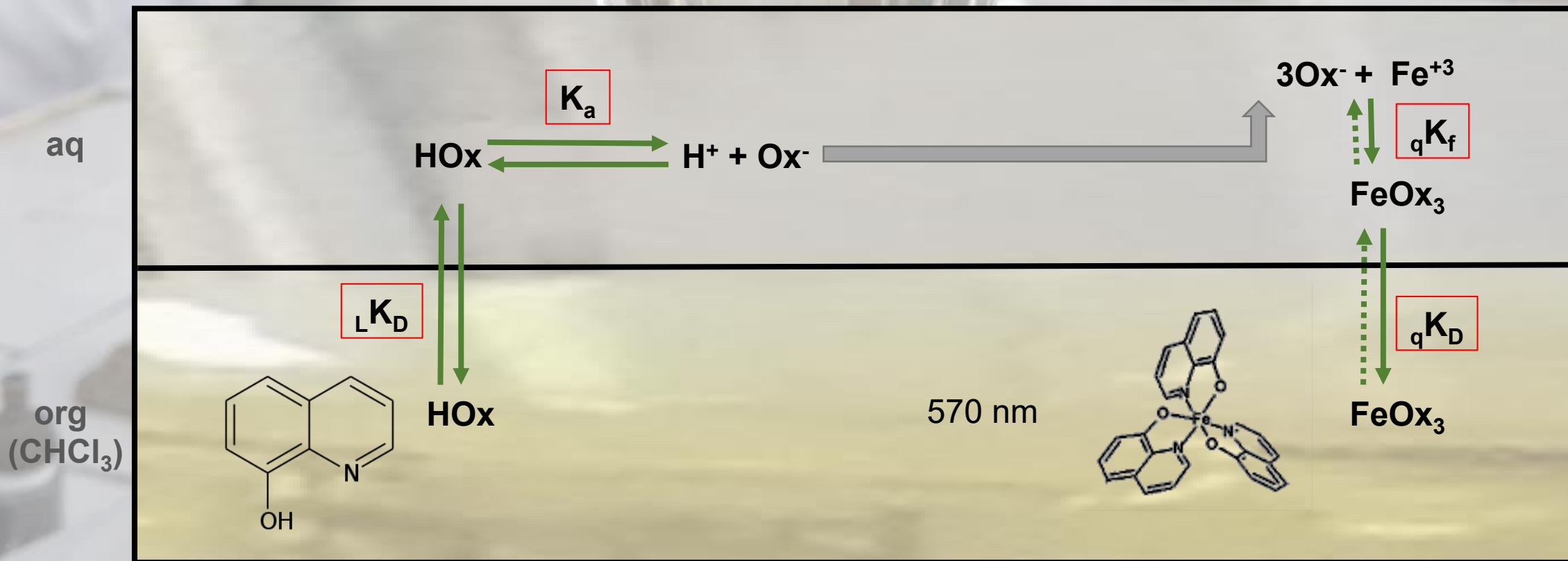
## Extracción del oxinato de Fe(III) con cloroformo

Al poner en contacto una solución acuosa de Fe(III) con una solución de oxina en cloroformo tienen lugar equilibrios análogos a los planteados para el caso del Co(II).



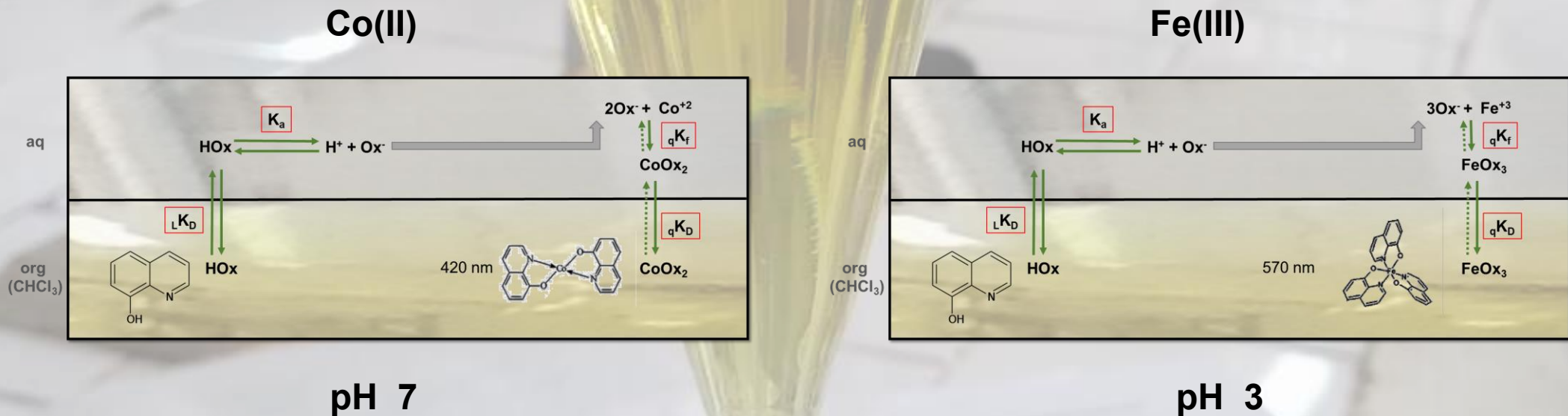
## Extracción del oxinato de Fe(III) con cloroformo

En este caso se obtiene un complejo quelato de fórmula  $\text{FeOx}_3$ , cuya concentración en fase clorofórmica (esto es, la cantidad de Fe extraído) se determina midiendo la absorbancia a 570 nm. Asimismo, comprobaremos que el pH óptimo para este sistema es 3.



## Separación de los oxinatos de Co(II) y Fe(III) mediante su extracción a pH regulado

Como el valor de pH para el cual la extracción es máxima (pH óptimo) es diferente para Co(II) y Fe(III), es posible extraer selectivamente uno de estos metales de una mezcla de ambos mediante el control del pH. Ajustando el pH en 3 se extraerá selectivamente el Fe(III), permaneciendo el Co(II) en solución, mientras que a pH 7 ocurrirá lo contrario, es decir, se extraerá el Co(II) como oxinato y el Fe(III) quedará en fase acuosa.



# PARTE EXPERIMENTAL



## *pH óptimo*

Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH - Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

1.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo

1.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo

## *Curvas de calibración*

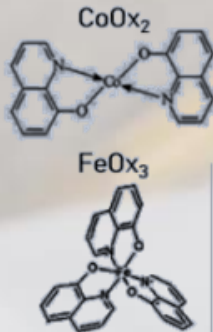
Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

11.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

11.b) Construcción de la curva de calibración para Fe(III)

## TP Extracción con solventes

Co(II) Fe(III)



## *Separación*

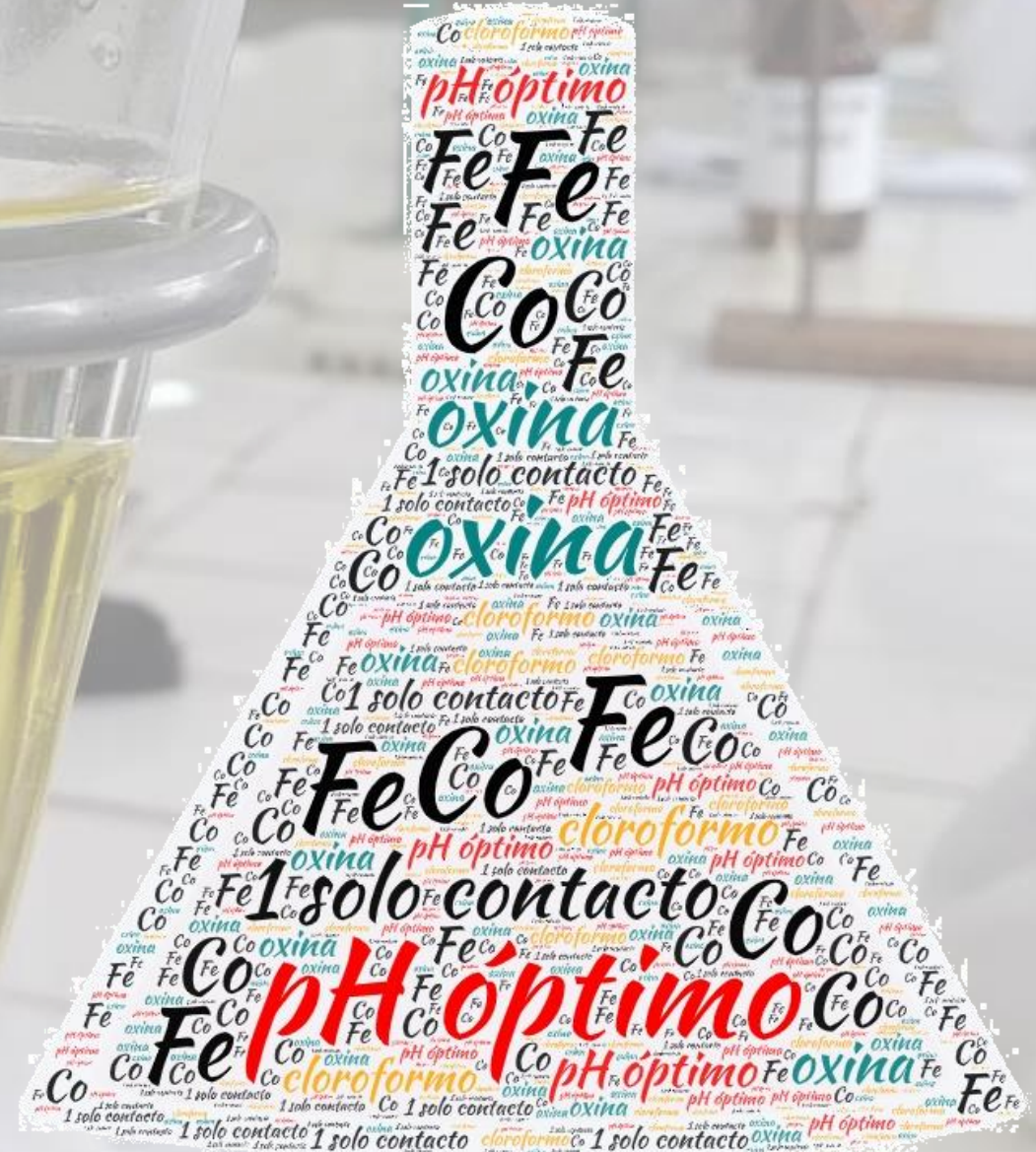
Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema



# Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

## Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

Para determinar el pH para el cual la extracción del Co(II) o Fe(III) es máxima (pH óptimo) no es necesario extraer todo el metal, sino que resulta suficiente un único contacto (recordemos que en el primer contacto es donde se extrae el mayor porcentaje de metal).



**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

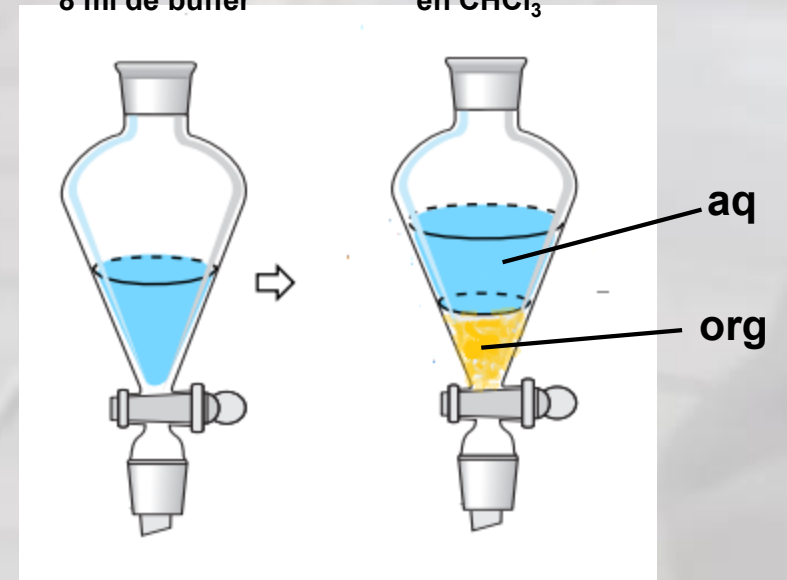
**I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo**

Se trabaja con 5 ampollas de decantación (rotuladas Co pHx). En cada una de ellas se agrega:

- 12 ml de solución de Co(II) 30 ppm (ppm =  $\mu\text{g/ml}$ ) (se agrega desde bureta)
- 8 ml de solución buffer de pH: 3, 4, 5 (acético/acetato), 6 y 7 (fosfato) (se adiciona con pipeta graduada).
- 20 ml de solución 0,01 M de oxina en  $\text{CHCl}_3$  (con bureta o probeta, bajo campana)

12 ml Co(II) 30 ppm  
8 ml de buffer

20 ml oxina 0,01 M  
en  $\text{CHCl}_3$

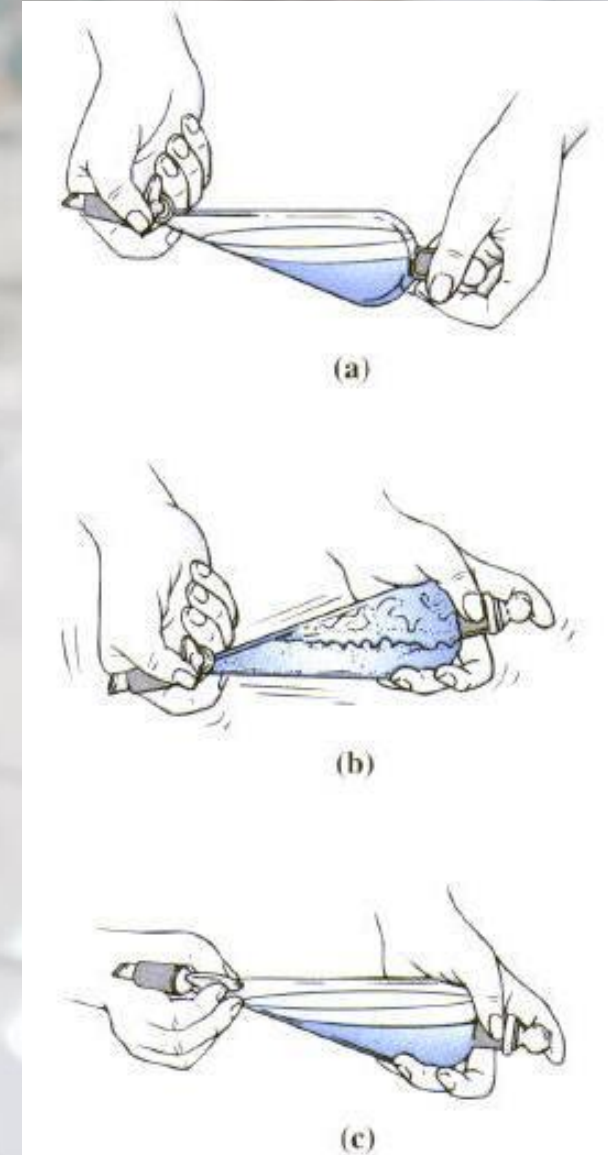


**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo**

Agitar cada ampolla durante 5 minutos

- ✓ tomar la ampolla con ambas manos (con una se sujeta el tapón -asegurándolo con el dedo índice- y con la otra se manipula el robinete)
- ✓ movimientos preferentemente circulares
- ✓ agitación constante y vigorosa, pero que no sea exageradamente enérgica porque se forman emulsiones (estas pueden romperse, de ordinario, mediante agitación vigorosa de la capa emulsionada con una varilla de vidrio o saturación de la capa acuosa con sal común)
- ✓ cada tanto abrir el robinete o destapar para liberar presión (cerca de una ventana o bajo campana)



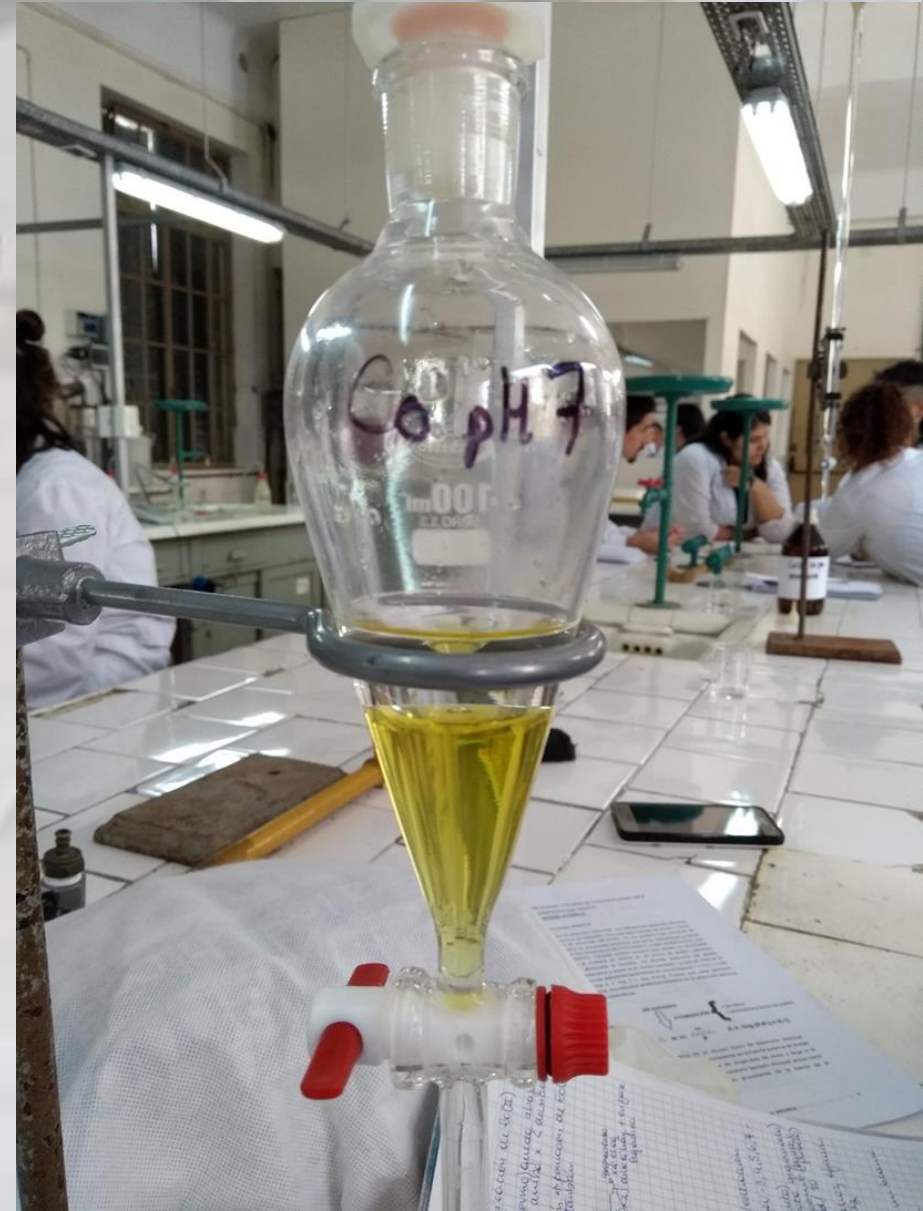


## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

### Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

#### I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo

Dejar 10 minutos en reposo.



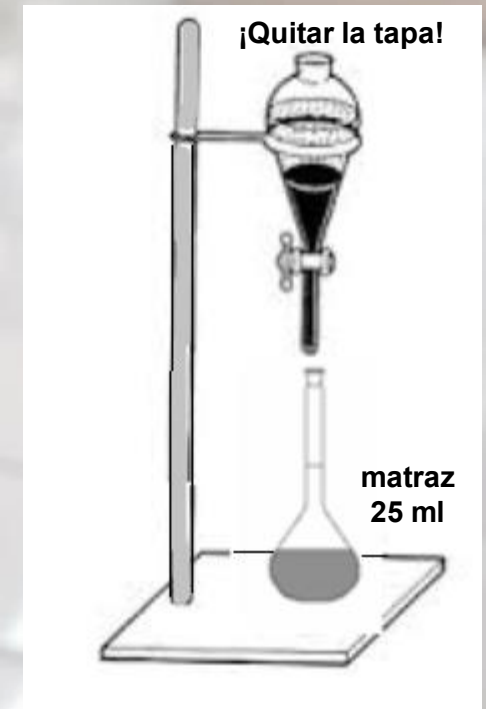
## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

### Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

#### I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo



- Recoger la fase orgánica en un matraz de 25 ml
- Luego llevar a volumen con  $\text{CHCl}_3$  (para facilitar el enrase el cloroformo se coloca en una bureta, bajo campana)



**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo**



## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

### Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

#### I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo

Medir las absorbancias contra  $\text{CHCl}_3$  puro a 420 nm (precaución: usar cubetas de cuarzo).



## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

### Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

#### I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo



- Medir el pH de equilibrio en cada fase acuosa (puede introducirse el electrodo de vidrio directamente en la ampolla)



**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo**

<b>pH solución buffer</b>	<b>pH de equilibrio</b>	<b>A a 420 nm</b>
3		
4		
5		
6		
7		

Graficar  $A^{420}$  vs. pH de equilibrio y determinar el pH óptimo de extracción para el Co.

**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.a) Curva de extracción de Co(II) como oxinato en cloroformo**

<b>pH solución buffer</b>	<b>pH de equilibrio</b>	<b>A a 420 nm</b>
3	3.33	0.027
4	3.93	0.039
5	5.14	0.199
6	6.06	0.855
7	6.99	1.314

Graficar  $A^{420}$  vs. pH de equilibrio y determinar el pH óptimo de extracción para el Co.

## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

### Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo

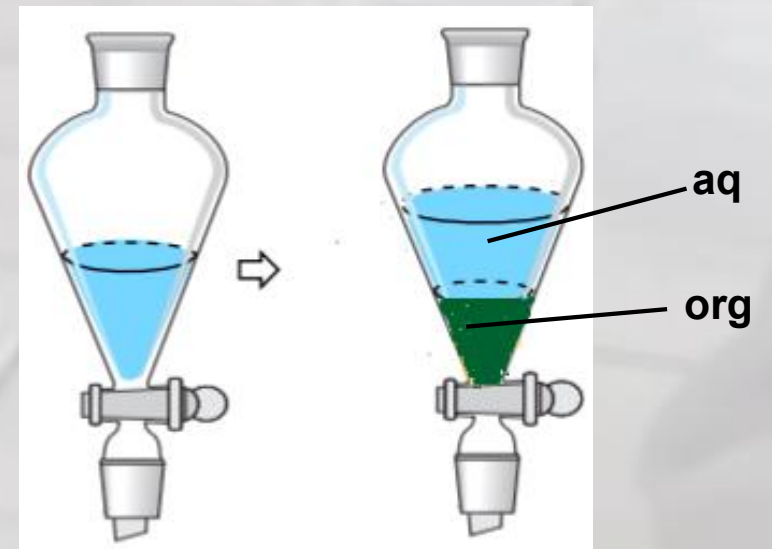
#### I.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo

Se trabaja con 5 ampollas de decantación (rotuladas Fe pHx). En cada una de ellas se agrega:

- 5 ml de solución de Fe(III) 117 ppm (ppm =  $\mu\text{g/ml}$ ) (se agrega desde bureta)
- 15 ml de solución buffer de pH: 1, 2, 3, 4 y 5 (se adiciona con pipeta graduada).
- 20 ml de solución 0,01 M de oxina en  $\text{CHCl}_3$  (con bureta o probeta, bajo campana)

5 ml Fe(III) 117 ppm  
15 ml de buffer

20 ml oxina 0,01 M  
en  $\text{CHCl}_3$





**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo**

Agitar cada ampolla durante 5 minutos.

Dejar 10 minutos en reposo.

Recoger cada fase orgánica en un matraz de 25 ml y luego llevar a volumen con  $\text{CHCl}_3$  (para facilitar el enrase el cloroformo se coloca en una bureta, bajo campana). Medir las absorbancias contra  $\text{CHCl}_3$  puro a 570 nm (precaución: usar cubetas de cuarzo).

Medir el pH de equilibrio en cada fase acuosa (puede introducirse el electrodo de vidrio directamente en la ampolla).



## Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

Construcción de las curvas absorbanca vs. pH y determinación del pH óptimo

### I.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo



**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

**I.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo**

<b>pH solución buffer</b>	<b>pH de equilibrio</b>	<b>A a 570 nm</b>
1		
2		
3		
4		
5		

Graficar  $A^{570}$  vs. pH de equilibrio y determinar el pH óptimo de extracción para el Fe.

**Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH**  
**Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo**

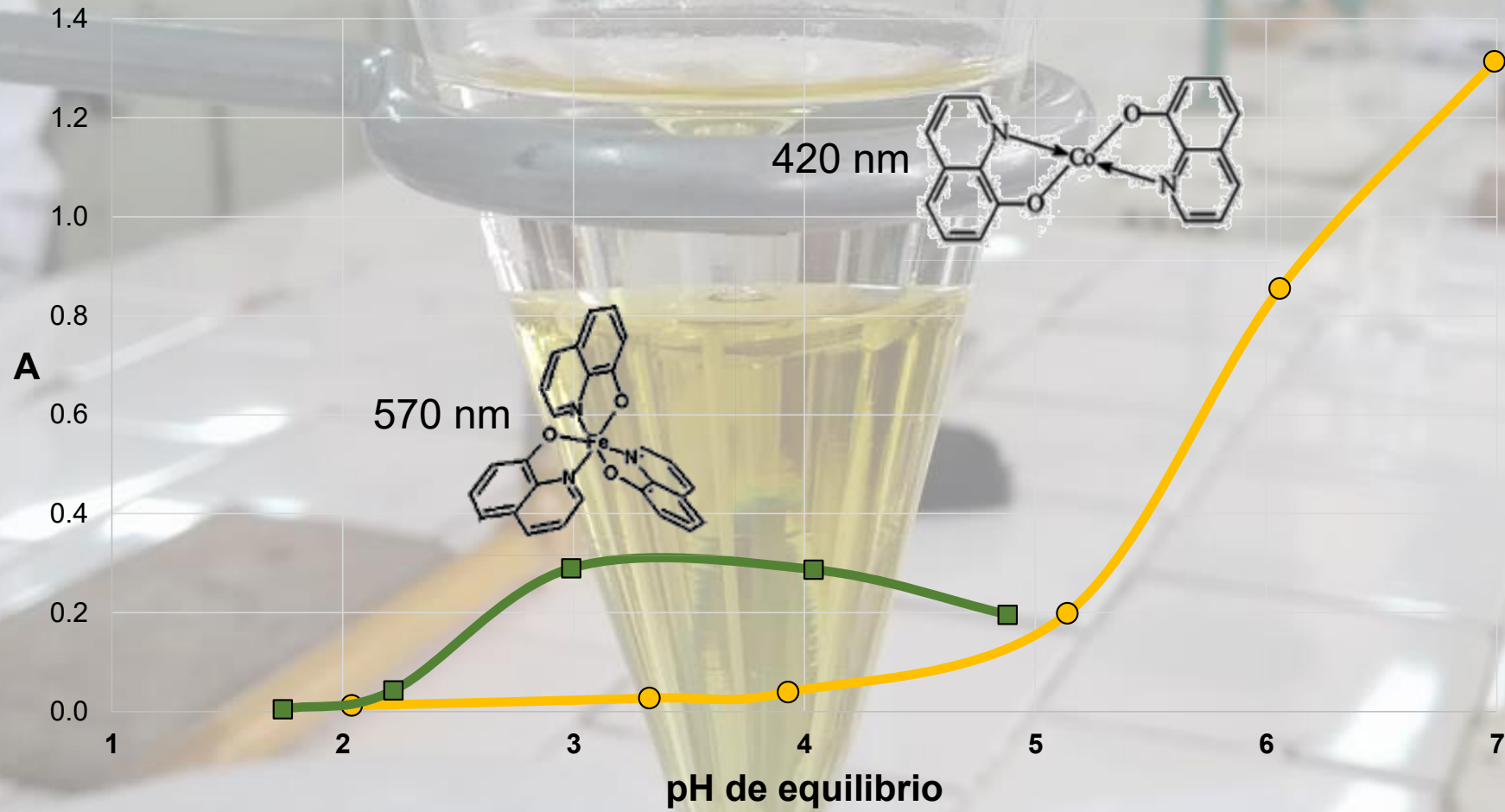
**I.b) Curva de extracción de Fe(III) como oxinato en cloroformo**

<b>pH solución buffer</b>	<b>pH de equilibrio</b>	<b>A a 570 nm</b>
1	1,74	0,005
2	2,22	0,043
3	2,99	0,290
4	4,04	0,287
5	4,88	0,196

Graficar  $A^{570}$  vs. pH de equilibrio y determinar el pH óptimo de extracción para el Fe.

# Parte I: Estudio de extracciones a distintos valores de pH

## Construcción de las curvas absorbancia vs. pH y determinación del pH óptimo



## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

Para relacionar la absorbancia de la fase clorofórmica a 420 nm con la concentración de Co o la absorbancia a 570 nm con la concentración de Fe es necesario extraer todo el metal como complejo a partir de una solución acuosa de concentración conocida, es decir, la extracción debe ser **exhaustiva**. Es por ello que van a ser necesarios **4 contactos** con fase orgánica fresca, trabajando al pH óptimo del correspondiente metal.



## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

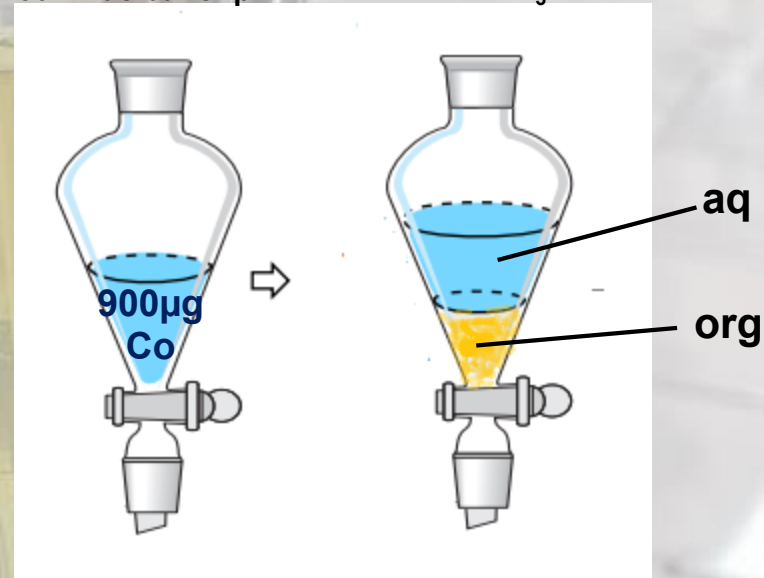
### II.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

En una ampolla de decantación grande (rotulada CURVA Co) colocar 30 ml de Co(II) 30 ppm más 30 ml del buffer de pH óptimo para Co. Extraer con 4 porciones sucesivas, de 10 ml cada una, de solución 0,01 M de oxina en  $\text{CHCl}_3$ . Reunir los extractos orgánicos en un matraz de 50 ml (se trata de una extracción exhaustiva del Co, es decir, todo el metal agregado -900 $\mu\text{g}$ - se extrae como oxinato). Llevar a volumen con  $\text{CHCl}_3$  (solución **C1**, 18 ppm).

$$\text{ppm} = \text{mg/l} = \mu\text{g/ml}$$

30 ml Co(II) 30 ppm  
30 ml de buffer pH7

10 ml oxina 0,01 M  
en  $\text{CHCl}_3$



**4 contactos  
sucesivos**



solución **C1**, 18 ppm

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

Con C1 se preparan tres soluciones por dilución, tomando las alícuotas de C1 que se muestran en la siguiente tabla (colocar la solución C1 en una bureta, bajo campana) y llevando a un volumen final de 25 ml con cloroformo.





## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

Con C1 se preparan tres soluciones por dilución, tomando las alícuotas de C1 que se muestran en la siguiente tabla (colocar la solución C1 en una bureta, bajo campana) y llevando a un volumen final de 25 ml con cloroformo. Posteriormente medir las absorbancias a 420 nm de cada una de ellas.

<b>solución</b>	<b>ml de C1 (<math>V_f = 25</math> ml)</b>	<b>Conc. final, ppm</b>	<b>A a 420 nm</b>
C2	20,0	14,4	
C3	12,5	9	
C4	3,5	2,5	

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

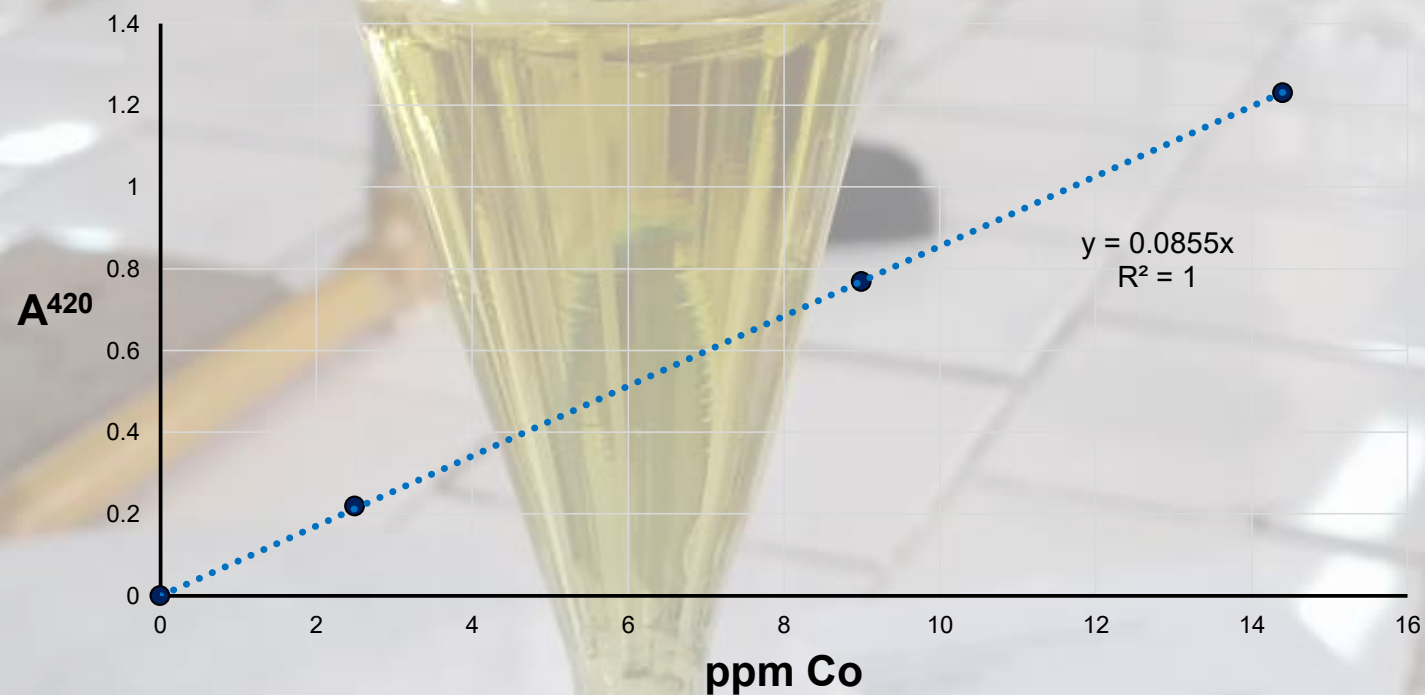
Con C1 se preparan tres soluciones por dilución, tomando las alícuotas de C1 que se muestran en la siguiente tabla (colocar la solución C1 en una bureta, bajo campana) y llevando a un volumen final de 25 ml con cloroformo. Posteriormente medir las absorbancias a 420 nm de cada una de ellas.

<b>solución</b>	<b>ml de C1 (<math>V_f = 25</math> ml)</b>	<b>Conc. final, ppm</b>	<b>A a 420 nm</b>
C2	20,0	14,4	1,231
C3	12,5	9	0,769
C4	3,5	2,5	0,219

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.a) Construcción de la curva de calibración para Co(II)

Para construir la curva de calibración se grafican los valores experimentales de absorbancia en función de la concentración de las soluciones. Tener en cuenta que la recta de regresión debe pasar por el origen.



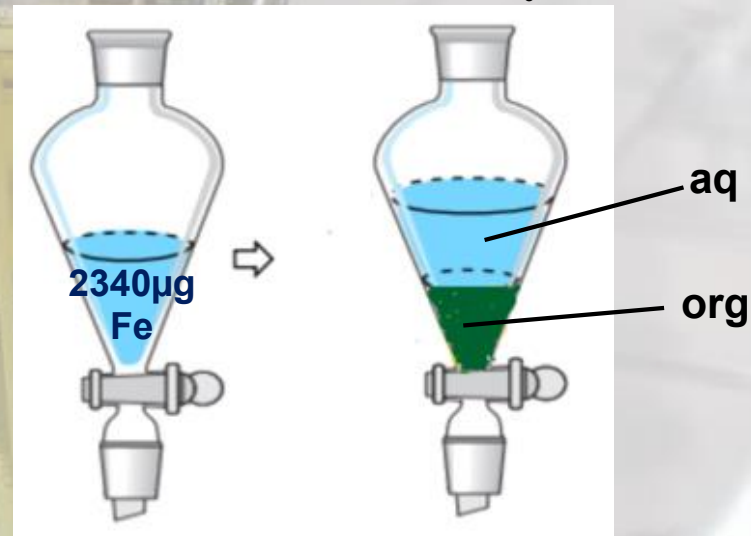
## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.b) Construcción de la curva de calibración para Fe(III)

En una ampolla de decantación grande (rotulada CURVA Fe) colocar 20 ml de Fe(III) 117 ppm más 30 ml del buffer de pH óptimo para Fe. Extraer con 4 porciones sucesivas, de 10 ml cada una, de solución 0,01 M de oxina en  $\text{CHCl}_3$ . Reunir los extractos orgánicos en un matraz de 50 ml (se trata de una extracción exhaustiva del Fe, es decir, todo el metal agregado -2340 $\mu\text{g}$ - se extrae como oxinato). Llevar a volumen con  $\text{CHCl}_3$  (solución **F1**, 46,8 ppm).

20 ml Fe(III) 117 ppm  
30 ml de buffer pH3

10 ml oxina 0,01 M  
en  $\text{CHCl}_3$



**4 contactos  
sucesivos**



solución **F1**, 46.8 ppm

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.b) Construcción de la curva de calibración para Fe(III)

Con F1 se preparan tres soluciones por dilución, tomando las alícuotas de F1 que se muestran en la siguiente tabla (colocar la solución F1 en una bureta, bajo campana) y llevando a un volumen final de 25 ml con cloroformo. Posteriormente medir las absorbancias a 570 nm de cada una de ellas.

<b>solución</b>	<b>ml de F1 (<math>V_f = 25</math> ml)</b>	<b>Conc. final, ppm</b>	<b>A a 570 nm</b>
F2	20,0	37,44	
F3	12,5	23,40	
F4	3,5	6,55	

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.b) Construcción de la curva de calibración para Fe(III)

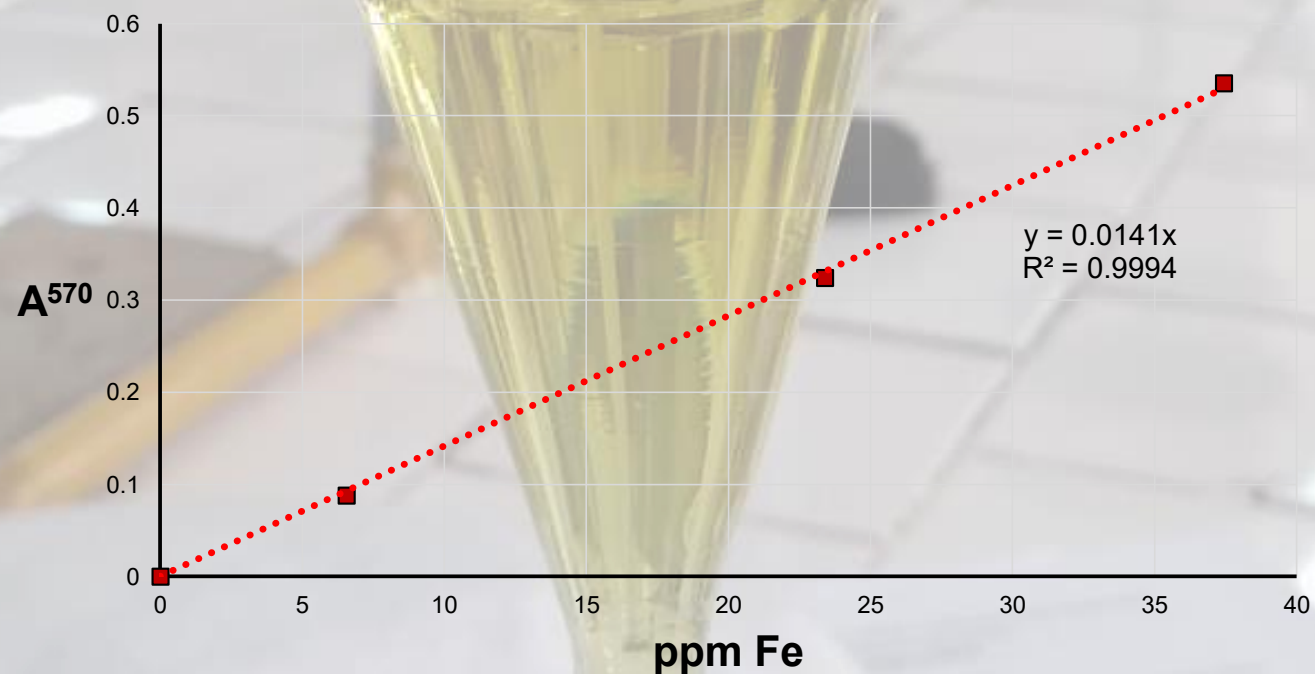
Con F1 se preparan tres soluciones por dilución, tomando las alícuotas de F1 que se muestran en la siguiente tabla (colocar la solución F1 en una bureta, bajo campana) y llevando a un volumen final de 25 ml con cloroformo. Posteriormente medir las absorbancias a 570 nm de cada una de ellas.

<b>solución</b>	<b>ml de F1 (<math>V_f = 25</math> ml)</b>	<b>Conc. final, ppm</b>	<b>A a 570 nm</b>
F2	20,0	37,44	0,535
F3	12,5	23,40	0,324
F4	3,5	6,55	0,088

## Parte II: Construcción de las curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración

### II.b) Construcción de la curva de calibración para Fe(III)

Para construir la curva de calibración se grafican los valores experimentales de absorbancia en función de la concentración de las soluciones. Tener en cuenta que la recta de regresión debe pasar por el origen.

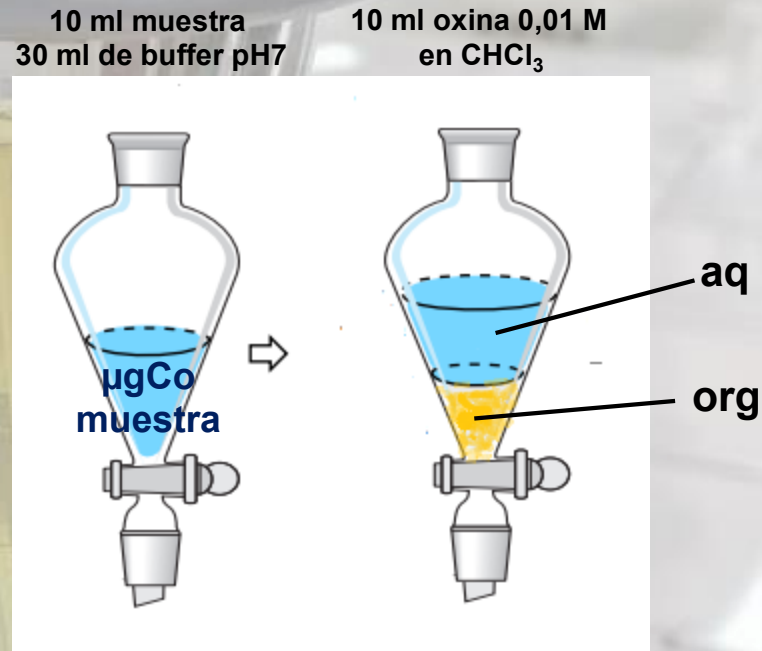


## Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

### III.a) Separación y determinación del contenido de Co(II)

Medir 10,00 ml de una muestra que contiene una mezcla de Co(II) y Fe(III) (con pipeta de doble aforo), colocarlos en una ampolla de decantación (rotulada MUESTRA Co) y agregar 30 ml de buffer de pH óptimo para la extracción de Co(II).

Efectuar 4 extracciones con 10 ml de solución de oxina cada una. Reunir los extractos en un matraz de 50 ml y llevar a volumen con cloroformo



**4 contactos  
sucesivos**



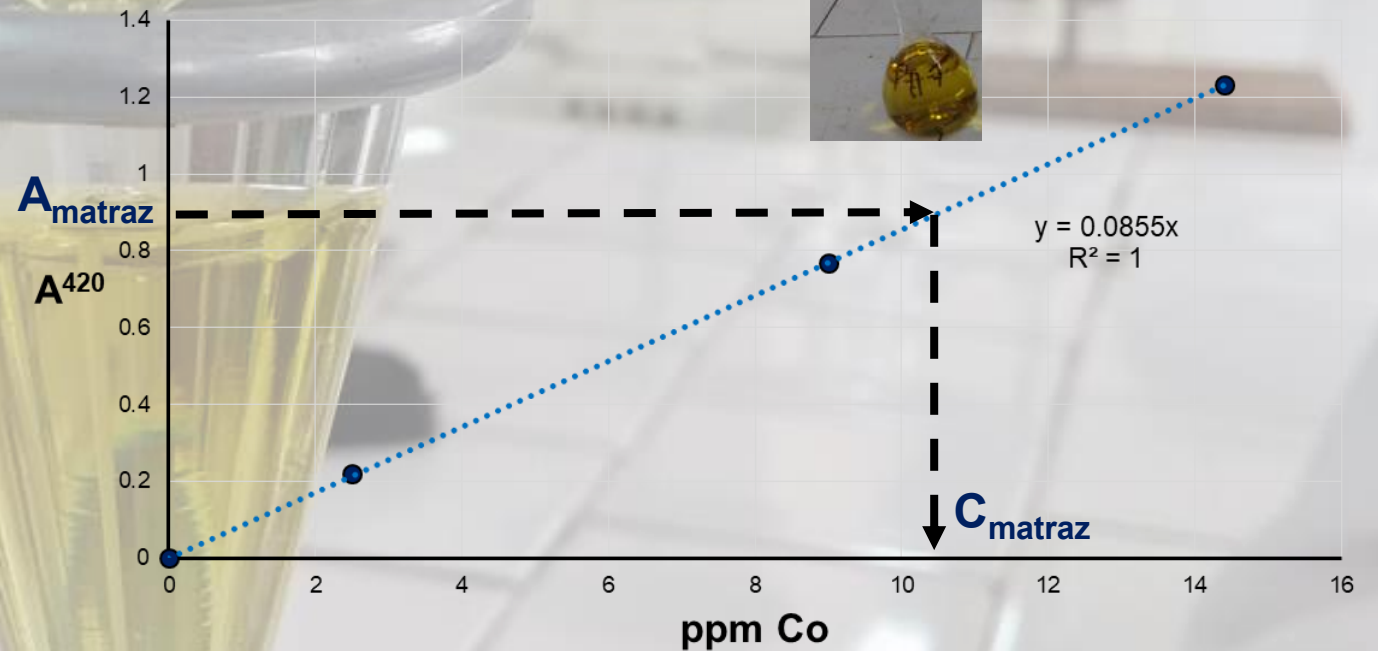
$\mu\text{gCo}$  muestra =  $\mu\text{gCo}$  matraz  
(EXTRACCIÓN EXHAUSTIVA)



### Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

#### III.a) Separación y determinación del contenido de Co(II)

Medir la absorbancia a 420 nm ( $A_{\text{matraz}}$ ). Mediante la curva de calibración ya construida en la Parte II.a) podemos determinar la concentración de Co(II) en ese matraz. Teniendo en cuenta esa concentración hallada mediante la curva, el volumen del matraz y el volumen de muestra, es posible calcular la concentración de Co(II) en la muestra original.



### Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

#### III.a) Separación y determinación del contenido de Co(II)

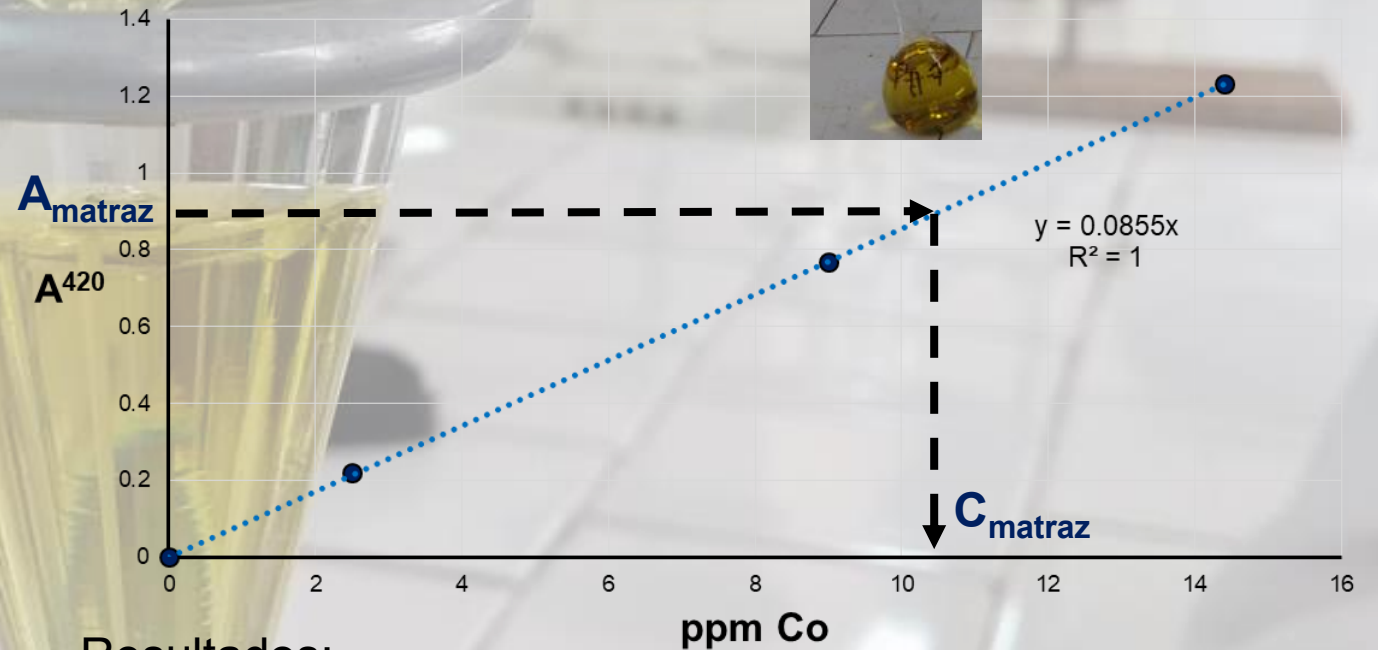
$$\mu\text{gCo muestra} = \mu\text{gCo matraz}$$

$$(\text{ppm} = \text{mg/l} = \mu\text{g/ml})$$

$$V_{\text{muestra}} C_{\text{muestra}} = V_{\text{matraz}} C_{\text{matraz}}$$

$$C_{\text{muestra}} = \frac{V_{\text{matraz}} C_{\text{matraz}}}{V_{\text{muestra}}}$$

$$C_{\text{muestra}} = \frac{50 \text{ ml } C_{\text{matraz}}}{10 \text{ ml}}$$



Resultados:

$$A_{\text{matraz}}^{420} = 0,769$$

$$C_{\text{matraz}} \text{ Co(II)} = 8,99 \text{ ppm}$$

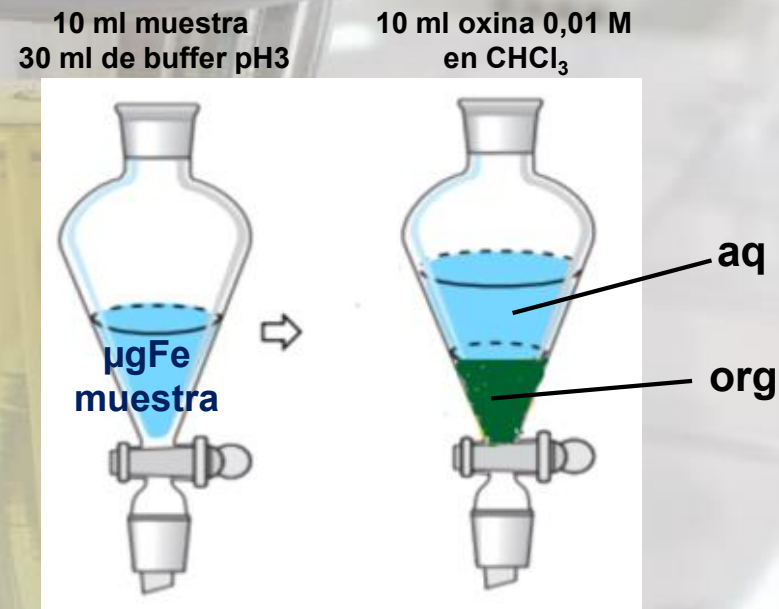
$$C_{\text{muestra}} \text{ Co(II)} = 44,95 \text{ ppm}$$

## Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

### III.b) Separación y determinación del contenido de Fe(III)

Medir 10,00 ml de una muestra que contiene una mezcla de Co(II) y Fe(III) (con pipeta de doble aforo), colocarlos en una ampolla de decantación (rotulada MUESTRA Fe) y agregar 30 ml de buffer de pH óptimo para la extracción de Fe(III).

Efectuar 4 extracciones con 10 ml de solución de oxina cada una. Reunir los extractos en un matraz de 50 ml y llevar a volumen con cloroformo



**4 contactos  
sucesivos**

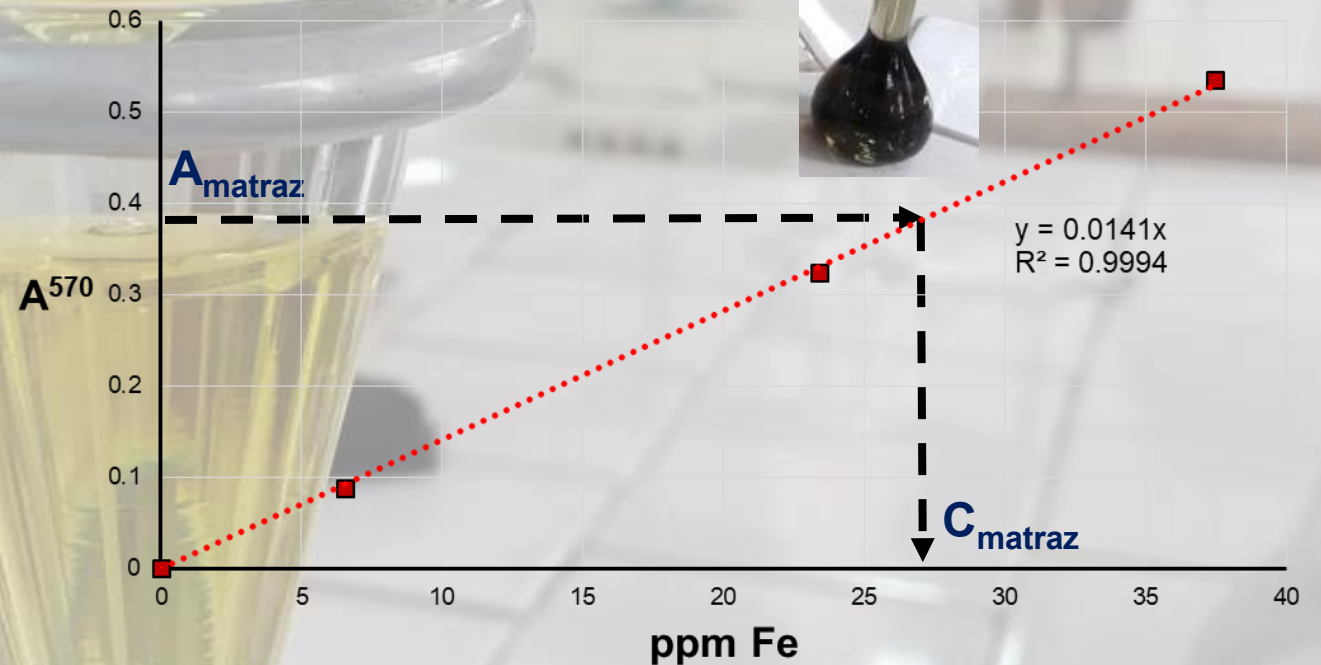


**µgFe muestra = µgFe matraz  
(EXTRACCIÓN EXHAUSTIVA)**

### Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

#### III.b) Separación y determinación del contenido de Fe(III)

Medir la absorbancia a 570 nm ( $A_{\text{matraz}}$ ). Mediante la curva de calibración ya construida en la Parte II.b) podemos determinar la concentración de Fe(III) en ese matraz. Teniendo en cuenta esa concentración hallada mediante la curva, el volumen del matraz y el volumen de muestra, es posible calcular la concentración de Fe(III) en la muestra original.



### Parte III: Separación y determinación del contenido de Co(II) y Fe(III) en una muestra problema

#### III.b) Separación y determinación del contenido de Fe(III)

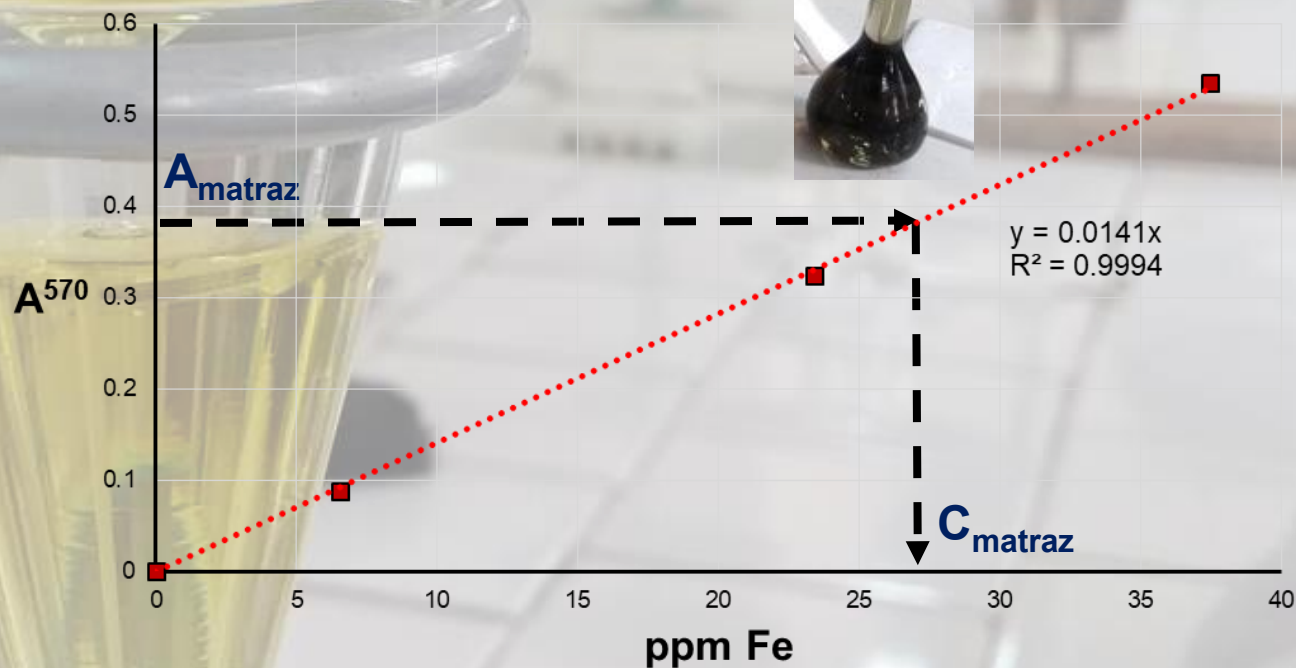
$$\mu\text{gFe muestra} = \mu\text{gFe matraz}$$

$$(\text{ppm} = \text{mg/l} = \mu\text{g/ml})$$

$$V_{\text{muestra}} C_{\text{muestra}} = V_{\text{matraz}} C_{\text{matraz}}$$

$$C_{\text{muestra}} = \frac{V_{\text{matraz}} C_{\text{matraz}}}{V_{\text{muestra}}}$$

$$C_{\text{muestra}} = \frac{50 \text{ ml } C_{\text{matraz}}}{10 \text{ ml}}$$



#### Resultados:

$$A_{\text{matraz}}^{570} = 0,344$$

$$C_{\text{matraz}} \text{ Fe(III)} = 24,4 \text{ ppm}$$

$$C_{\text{muestra}} \text{ Fe(III)} = 122 \text{ ppm}$$

*¡Gracias por  
su atención!*



© MATT GROENING