



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO QUÍMICO ANALÍTICO DE LA COMPOSICIÓN  
METÁLICA PRINCIPAL DE ALGUNAS METEORITAS  
MEXICANAS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DANIEL ALEJANDRO AVIÑA REYES**



**CD.MX.**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor:** Eugenio Octavio Reyes Salas

**VOCAL:**                   **Profesor:** Francisco Rojo Callejas

**SECRETARIO:**       **Profesor:** Eduardo Rodríguez de San Miguel

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor:** Carlos Cosío Castañeda

**2º SUPLENTE:**         **Profesor:** Ulrich Briones Guerash Silva

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Departamento de Química Analítica DEPg.  
Laboratorio 114. Sótano del edificio B

**ASESOR DEL TEMA:** Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas \_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:** M. en C. Edgar Islas Ortiz \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:** Daniel Alejandro Aviña Reyes \_\_\_\_\_

“It is our choices, Harry, that show what we truly are, far more than our abilities”

Albus Dumbledore, Harry Potter and the Chamber of Secrets.

<b><u>Contenido</u></b>	Página
<b>1. <u>Introducción</u></b>	1
<b>2. <u>Marco teórico</u></b>	4
2.1 <b><u>Breve resumen de las meteoritas</u></b>	4
2.2 <b><u>El origen de las meteoritas</u></b>	5
2.3 <b><u>Clasificación de las meteoritas</u></b>	6
2.4 <b><u>Meteoritas sujetas a análisis</u></b>	10
2.4.1 <b>Meteorita Toluca</b>	10
2.4.2 <b>Meteorita Chupaderos</b>	11
2.5 <b><u>Fundamento electroquímico</u></b>	13
2.5.1 <b>Reacción electroquímica</b>	13
2.5.2 <b>Dispositivos de electroquímica</b>	14
2.5.3 <b>Polarografía</b>	14
2.5.4 <b>Polarogramas</b>	15
2.5.5 <b>Parámetros analíticos en polarografía</b>	17
2.5.6 <b>Polarografía diferencial de impulsos</b>	18
2.6 <b><u>Métodos clásicos de análisis para cationes metálicas en meteoritas</u></b>	19
2.7 <b><u>Análisis de cationes metálicos por electroquímica</u></b>	20
<b>3. <u>Justificación del proyecto</u></b>	21
3.1 <b><u>Importancia de las meteoritas</u></b>	21
3.2 <b><u>Importancia de la tesis</u></b>	22
<b>4. <u>Objetivos</u></b>	23
4.1 <b><u>Objetivo general</u></b>	23
4.2 <b><u>Objetivo particular</u></b>	23
<b>5. <u>Procedimiento experimental</u></b>	24
5.1 <b><u>Valoración de reactivos</u></b>	25
5.2 <b><u>Curvas de calibración</u></b>	26
5.3 <b><u>Meteorita sintética</u></b>	27
5.4 <b><u>Determinación en meteorita Toluca</u></b>	28
5.5 <b><u>Determinación en meteorita Chupaderos</u></b>	29

<b>6. <u>Resultados y análisis de resultados</u></b>	<b>30</b>
6.1 <b><u>Valoración de reactivos</u></b>	<b>30</b>
6.1.1 <b>Valoración del EDTA con Ni (II) patrón</b>	<b>30</b>
6.1.2 <b>Valoración de Fe (III) con EDTA           previamente valorado</b>	<b>34</b>
6.1.3 <b>Valoración de Ni (II) con EDTA           previamente valorado</b>	<b>37</b>
6.1.4 <b>Valoración de Co (II) con EDTA           previamente valorado</b>	<b>40</b>
6.1.5 <b>Valoración de DMG con Co (II)           previamente valorado</b>	<b>43</b>
6.2 <b><u>Curvas de calibración</u></b>	<b>46</b>
6.2.1 <b>Curva de calibración para Fe (III)</b>	<b>47</b>
6.2.2 <b>Curvas de calibración para Ni (II)</b>	<b>50</b>
6.2.3 <b>Curva de calibración para Co (II)</b>	<b>56</b>
6.3 <b><u>Meteorita sintética</u></b>	<b>58</b>
6.3.1 <b>Estudio de Fe (III) en meteorita sintética</b>	<b>59</b>
6.3.2 <b>Estudio de Ni (II) en meteorita sintética</b>	<b>61</b>
6.3.3 <b>Estudio de Co (II) en meteorita sintética</b>	<b>65</b>
6.4 <b><u>Meteorita Toluca</u></b>	<b>67</b>
6.4.1 <b>Determinación de Fe (III) en meteorita Toluca</b>	<b>68</b>
6.4.2 <b>Determinación de Ni (II) en meteorita Toluca</b>	<b>70</b>
6.4.3 <b>Determinación de Co (II) en meteorita Toluca</b>	<b>73</b>
6.5 <b><u>Meteorita Chupaderos</u></b>	<b>76</b>
6.5.1 <b>Determinación de Fe (III) en meteorita           Chupaderos</b>	<b>76</b>
6.5.2 <b>Determinación de Ni (II) en meteorita           Chupaderos</b>	<b>78</b>
6.5.3 <b>Determinación de Co (II) en meteorita           Chupaderos</b>	<b>81</b>

<b>7</b>	<b><u>Conclusiones</u></b>	84
<b>8</b>	<b><u>Anexos</u></b>	86
8.1	<b><u>Reactivos</u></b>	86
8.2	<b><u>Equipo</u></b>	87
8.3	<b><u>Estudio del potencial condicional de Ni (II) en medio KSCN</u></b>	88
8.4	<b><u>Determinación de constantes de formación de Ni (II) y Co (II) con dimetilglioxima (DMG)</u></b>	90
8.3.1	Reacción de Ni (II) con DMG	90
8.3.2	Reacción de Co (II) con DMG	94
8.5	<b><u>Estimación de las incertidumbres asociadas a los análisis</u></b>	98
<b>9</b>	<b><u>Bibliografía</u></b>	100

## Lista de abreviaturas

A.C.S.	American Chemical Society
$C_T$	Concentración total
b	Ordenada al origen de la recta
DMG	Dimetilglioxima
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
$E_p$	Potencial de pico
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
HAc	Ácido acético
$i_d$	Intensidad de corriente límite de difusión convectiva
$i_p$	Intensidad de corriente de pico
$i_e$	Intensidad de corriente experimental
$i_c$	Intensidad de corriente calculada
LDC	Límite de cuantificación
LDD	Límite de detección
m	Pendiente de la recta
MT	Meteorita Toluca
MCh	Meteorita Chupaderos
MS	Meteorita sintética
n	Número de datos experimentales
NaAc	Acetato de sodio
PDI	Polarografía diferencial de impulsos
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
Q. P.	Químicamente Puro
$R^2$	Coefficiente de determinación
R. A.	Reactivo analítico
$s_{i/c}$	Desviación estándar de la recta
$\sigma$	Desviación estándar de las muestras
U	Incertidumbre asociada a la medición



### **Meteorita Allende**

Esta meteorita es la condrita carbonosa de mayor tamaño encontrada (casi 4 toneladas recuperadas) y una de las más estudiadas a nivel mundial. Masa de la pieza: 2.44 Kg.

La pieza es parte de la colección del Museo de Geología de la UNAM.

## 1. Introducción

Las meteoritas son cuerpos cósmicos que han alcanzado la superficie terrestre sin perder la totalidad de su masa. Su estudio nos permite avanzar en el conocimiento del Universo y los procesos mediante los cuales éste se ha ido desarrollando.

Existen diferentes tipos de meteoritas siendo una de ellas las metálicas (cerca del 5 % del total de meteoritas que se conocen), las cuales están constituidas por un alto contenido de hierro metálico (70-90%); estas meteoritas al ser atacadas con una disolución de Nital (95% etanol, 5% HNO<sub>3</sub>) exhiben un patrón característico llamado estructura de Widmanstätten, producto del entrecruzamiento de varias fases de Fe/Ni [Reyes-Salas, Macías-Romo, Reyes-Salas, Linares & Ortega-Gutiérrez, 2008]. Las meteoritas metálicas suelen tener un exterior negro (producto de la ablación atmosférica al momento de caer), mientras que presentan un interior plateado; son sumamente duras, por lo que en ocasiones han sido utilizadas como materia prima para la elaboración de diferentes objetos, como herramientas de labranza, joyería, armas, etc. [Comelli et al., 2016; Salinas, 2004].

En México existe un amplio número y cantidad de meteoritas de todas las categorías; de hecho, un grupo de meteoritas recibió el nombre de acapulcoitas, puesto que cerca del pueblo de El Quemado (a 17 Km del puerto de Acapulco) cayó una meteorita con características únicas [Sánchez-Rubio, Villaseñor-Cabral, Obregón-Pérez & Solorio-Munguía, 1978]. De muchas meteoritas mexicanas no se dispone de algún fragmento, mientras que otras se encuentran en el mercado y en colecciones privadas, siendo que algunas de ellas se encuentran en universidades e instituciones académicas [Sánchez-Rubio, Rubinovich-Kogan, Lozano-Santa Cruz, Medina-Malagón & Flores, 2001]. En la Ciudad de México es posible ver meteoritas metálicas en el Instituto de Astronomía, en el Instituto de Geología y en el Museo de Geología de la UNAM; en el pórtico del Palacio de Minería también es posible admirar piezas de tamaño considerable.



Figura 1. Este mapa (modificado del original) muestra la localización de algunas meteoritas mexicanas; muchas de ellas se encuentran en zonas donde es más sencillo hallar una meteorita debido a su aspecto desigual con el entorno.

Fuente: [http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/413\\_cienciorama.pdf](http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/413_cienciorama.pdf)

Ciertas meteoritas metálicas caídas en México han sido objeto de análisis por parte de diversos científicos en diferentes épocas. Algunas de ellas, como la meteorita Toluca y la meteorita Chupaderos, han sido estudiadas para determinar su composición, siendo muy común el uso de técnicas espectroscópicas para la determinación de los metales. Sin embargo, estas técnicas requieren de equipos costosos y de un pre-tratamiento de la muestra para someterla al análisis, donde se ha de pulir una sección transversal de la meteorita para tener una superficie limpia y puntual de la muestra.

Las técnicas electroquímicas permiten trabajar con equipos menos costosos y con una pequeña cantidad de muestra, lo cual es de gran importancia, puesto que cada meteorita es una pieza única.

En este trabajo se presenta una metodología para la determinación de la cantidad de hierro (Fe), níquel (Ni) y cobalto (Co) mediante el uso de la polarografía diferencial de impulsos, con la capacidad de cuantificar estas especies en concentraciones del orden de pocas partes por millón (ppm), incluso partes por billón (ppb). Asimismo, se incluye el estudio de la formación de complejos entre la dimetilglioxima y los cationes metálicos Ni (II) y Co (II).



### **Textura de Widmanstätten en la meteorita Toluca**

Este patrón aparece a simple vista al atacar una sección pulida con ácido nítrico al 5% en etanol; es producto del entrecruzamiento de aleaciones de Fe-Ni en distintas proporciones (kamacita y taenita). Amplitud de la imagen: 5 cm.

Fuente: [Reyes-Salas et al., 2008]

## 2. Marco teórico

### 2.1 Breve resumen de las meteoritas

Las meteoritas o meteoritos se definen tradicionalmente como cuerpos extraterrestres que han caído en la Tierra; su tamaño puede variar desde microscópico hasta una masa de varias toneladas [Reyes-Salas et al., 2008]. También se han reconocido como meteoritas fragmentos de la Luna o Marte. [Davis, 2005].

Actualmente son definidos de la siguiente manera: “un meteorito es un sólido natural, de tamaño mayor que 10  $\mu\text{m}$ , derivado de un cuerpo celeste más grande, que es transportado fuera de la región gravitacional del cuerpo donde se formó y choca contra otro cuerpo[...] más grande que el mismo”. [Rubin & Grossman, 2010].

Una meteorita en la Tierra puede tratarse de una caída o de un hallazgo. Se considera como una caída si fue vista antes de estrellarse y se logra recuperar; si únicamente es encontrada se considera hallazgo. El avistamiento de una caída suele ser útil para la recuperación de la meteorita si el observador tiene datos precisos (fecha, hora, lugar, referencias del terreno, descripciones detalladas), ya que con ello se facilita la búsqueda [Lewis, 2004].

Las meteoritas pueden ser recuperadas ya sea en uno o varios pedazos, en ocasiones pueden llegar a ser “lluvias”. Lo anterior depende de varios factores, siendo uno de vital importancia que la meteorita logre disminuir la velocidad lo suficiente para que la presión a la que está sometida no sobrepase la dureza del sólido; en caso de que la velocidad sea demasiado alta, el sólido se desintegrará. Las “lluvias” de meteoritas suelen ser de forma ovalada [Sánchez-Rubio et al., 2001].

Al momento de estudiarlas, se puede apreciar que los fragmentos se distribuyen en una elipse alargada, teniendo los fragmentos más pesados en un extremo y los más livianos en el otro, puesto que los primeros llegan primero al suelo [Haro, 1931].

Los cuerpos de reciente caída tiene una costra de fusión, la cual se forma debido al roce del cuerpo con la atmósfera a velocidades cósmicas (la máxima velocidad que se podría desarrollar sería de aproximadamente 70 Km/s; sin embargo, la velocidad más usual es de aproximadamente 30 Km/s) [Lewis, 2004]. Esta costra, al ser superficial, evita que el calor que se produce durante la entrada a la Tierra produzca cambios significativos dentro del cuerpo de la meteorita.

Existe un sistema general para nombrarlas, que entre los puntos más importantes señala que se les puede dar el nombre de algún lugar distintivo cercano al lugar de la caída o hallazgo, como puede ser un pueblo, una ciudad, algún río o incluso una estación de tren; este sistema intenta evitar ambigüedades, dándole a cada meteorita, o pedazo de ella, una cualidad única de identificación para la publicación de investigaciones [Meteoritical Society, 2017]. Sin embargo, para zonas muy aisladas (por ejemplo, la Antártida) se utiliza un sistema de nombres y números para identificarlas [Davis, 2005; Grady, Pratesi & Moggi, 2014].

## 2.2 **El origen de las meteoritas**

A lo largo del tiempo se han tenido diferentes ideas acerca de cómo se han originado esos cuerpos. Primeramente se creyó que el origen de las meteoritas podrían ser los volcanes, ya que las meteoritas encontradas generalmente eran por hallazgo; presenciar una caída y encontrar el cuerpo era una tarea nada trivial. Sin embargo, las investigaciones del científico Edward Charles Howard demostraron que, a pesar de que las piezas que analizó (pertenecientes a la llamada piedra de Lucé) se encontraron en diferentes países, su composición era

muy similar entre sí, y totalmente diferente a la materia volcánica. [Haro, 1931; Wisniak, 2012].

Más tarde se emitió la opinión que los cuerpos que les dan origen se hallan esparcidos en el espacio y la Tierra los atrae en virtud de su mayor masa; Halley Wallis Bergman sostuvo esta opinión, mientras que Ernst Florens Friedrich Chladni postuló que eran masas cósmicas independientes de cualquier astro o restos de algún antiguo planeta [Haro, 1931].

El científico francés Jean-Baptiste Biot fue quien demostró la procedencia extraterrestre de los meteoritos. En 1803 fue enviado a investigar una caída de piedras en la ciudad de l'Angle, a 140 Km al noroeste de París, donde obtuvo dos fuertes pruebas que indicaban la procedencia extraterrestre de las piedras: la primera fue que no existía ningún material que tuviese semejanza con los cuerpos pétreos, así como que éstos tenían mucha similitud con otro caído en 1790 en la ciudad de Barbotan; la segunda prueba fue la increíble similitud de los relatos obtenidos de los testigos sobre el hecho [Haro, 1931; Gounelle, 2003].

Es conocido que aproximadamente el 99% de los meteoritos son de naturaleza asteroidal, los restantes son procedentes de otros cuerpos celestes. Lo anterior es debido a la cercanía del Cinturón de Asteroides, donde hay una alta frecuencia de colisiones [García, 2008].

Actualmente se piensa que las meteoritas metálicas son, de hecho, la parte interna de lo que fuera un cuerpo celeste más grande [Kotsugi et al., 2007; Patterson, 1956; Reyes-Salas et al., 2008; García, 2008].

### 2.3 **Clasificación de las meteoritas**

Existen diferentes clasificaciones de las meteoritas, algunas de ellas atendiendo a su forma, otras a su composición principal.

La manera clásica de clasificarlas considera que las meteoritas pueden estar en tres categorías en base a su contenido de hierro metálico: meteoritas metálicas (cerca del 90%) que son muy similares a un trozo de hierro; meteoritas mixtas (aproximadamente el 50%) que están formadas por una parte de hierro metálico y otra parte de silicatos; y meteoritas pétreas (menos del 20%) cuyo aspecto es similar al de las rocas terrestres[González, Lozano, Jiménez & Baeza, 2013], siendo muy fácil el confundirlas; uno de los criterios de identificación de meteoritas es la presencia de níquel en la muestra [Reyes-Salas et al., 2008].

Teniendo en cuenta los diferentes procesos que hayan tenido los cuerpos, pueden dividirse en dos grandes grupos: diferenciados y no diferenciados. Las no diferenciadas son principalmente las meteoritas pétreas condriticas, ya que no han tenido cambios significativos desde su creación (los cóndrulos son de los primeros materiales formados en el Universo), mientras que las diferenciadas incluyen tanto a las meteoritas pétreas acondriticas, como a las metálicas y las mixtas debido a que todas estas tuvieron procesos que modificaron su naturaleza [Bischoff, 2001].

Dentro de las meteoritas pétreas existen dos divisiones principales: condritas y acondritas. Las primeras presentan cóndrulos, que son objetos minerales pequeños de forma esférica o redondeada, los cuales son centro de atención para los estudiosos de las meteoritas, ya que dan información directa sobre el origen del Universo, además de que solamente se presentan en material extraterrestre [Reyes-Salas et al., 2008]. Las Condritas pueden estar compuestas por fragmentos de distintos tamaños; están compuestas por silicatos, fragmentos metálicos (Fe-Ni) y sulfuro de hierro. Las acondritas son meteoritas pétreas que no presentan cóndrulos; de hecho, son difíciles de diferenciar de una roca terrestre si no son de caída reciente. No suelen tener componentes metálicos abundantes, tendiendo más bien a ser cristalinas en comparación con otras pétreas [Sánchez-Rubio et al., 2001].

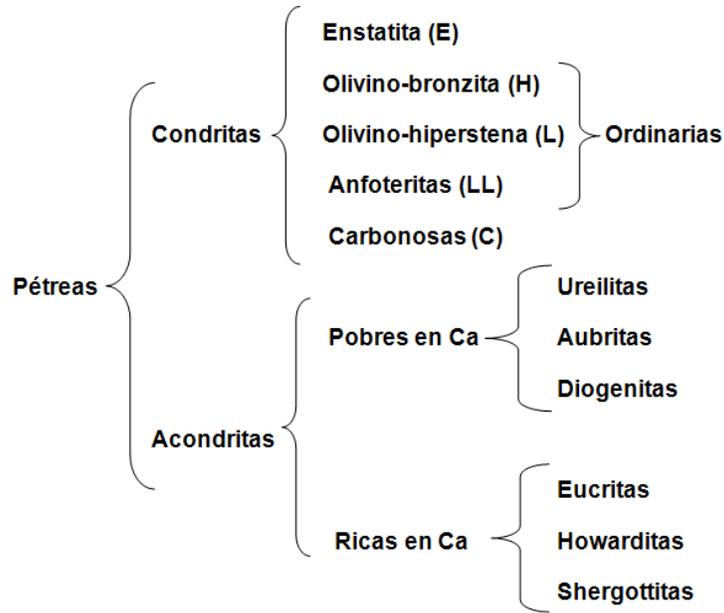


Figura 2. Divisiones y subdivisiones de las meteoritas pétreas

Las meteoritas metálicas pueden clasificarse en los siguientes grupos, en base a su mineralogía y textura: hexaedrita (H), octaedrita (O) y ataxia (D). Otra manera de clasificarlas es, con base en su contenido de Ga, Ge, Ir y Ni, en 16 grupos: IA, IB, IC, IIA, IIB, IIC, IID, IIE, IIIA, IIIB, IIIC, IIID, IIIE, IIIF, IVA, y IV B. Las metálicas suelen estar constituidas por dos fases de Fe-Ni, que son la kamacita y la taenita.

Las hexaedritas tienen menos de 6 % de Ni, estando constituida por una sola masa de kamacita, que en superficie pulida muestran un patrón de bandas conocido como bandas de Neumann. La presencia de estas bandas se debe a los efectos de los impactos meteoríticos.

Las octaedritas contienen entre 6 y 16 % de Ni; su constitución se basa en placas de kamacita acomodadas entre octaedros de taenita, dando como resultado la conocida estructura de Widmannstätten. Esta estructura es la consecuencia de la transformación de la taenita a kamacita con enfriamiento durante millones de años; esta estructura es cualidad única de material extraterrestre [Reyes-Salas et al., 2008].

Las ataxias son ricas en Ni y su característica principal es la falta de estructura a simple vista, ya que presentan la estructura de Widmanstätten solo a escala microscópica.

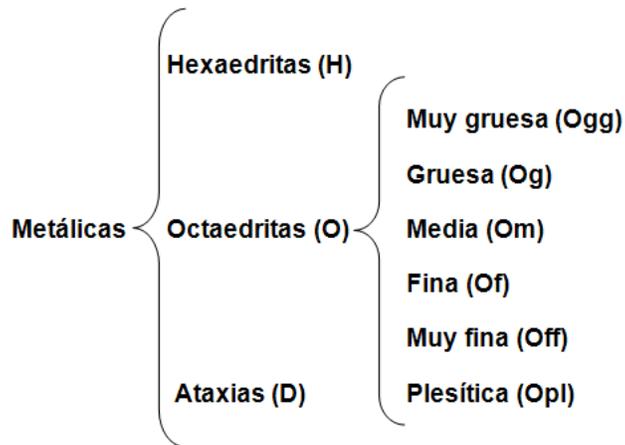


Figura 3. Divisiones y subdivisiones de las meteoritas metálicas; las octaedritas se dividen dependiendo del espesor de las placas de kamacita.

Las meteoritas mixtas se clasifican en tres grupos: palasitas, mesosideritas y lodranitas. Las palasitas consisten en una aleación de Fe-Ni con grandes inclusiones de olivino; las mesosideritas consisten en fragmentos dispersos de Fe-Ni y una fracción de silicatos, con una cantidad considerable de troilita; las lodranitas consisten en una fracción metálica y de silicatos en proporción aproximadamente igual [Sánchez-Rubio et al., 2001].

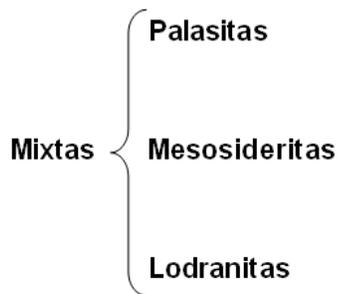


Figura 4. Divisiones de las meteoritas mixtas

## 2.4 Meteoritas sujetas a análisis (Toluca, Chupaderos)

### 2.4.1 Meteorita Toluca

La determinación de diversas especies metálicas ha sido realizada en diferentes meteoritas; una de las más estudiadas en el mundo es la meteorita Toluca. Esta meteorita fue hallada formalmente en 1776 en el pueblo de Xiquipilco, a 25 Km al noroeste de la ciudad de Toluca; se estima que llegó a la Tierra hace 60,000 años.

Se piensa que su caída fue en forma de lluvia, puesto que se han encontrado muchos fragmentos dispersos alrededor de esa zona, yendo desde algunos gramos hasta decenas de kilogramos. Esta lluvia se debería a que el planeta del que provenía tuvo un choque con algún otro gran cuerpo extraterrestre que lo partió en miles de fragmentos, éstos viajaron por el Sistema Solar hasta que algunos alcanzaron la órbita terrestre y fueron atraídos por la Tierra [Salinas, 2004].



Figura 5. Meteorita Toluca; masa de la pieza: 43.2 Kg. Colección del Museo de Geología de la UNAM.

Los estudios que se han realizado a esta meteorita son diversos; cada uno ha determinado diferentes especies a lo largo del tiempo.

Autor (año)	Fe	Ni	Co
<sup>1</sup> Burkart & Bergeman (1876)	85.49 %	8.17 %	0.56 %
<sup>1</sup> Pugh (1876)	90.43 %	7.62 %	0.72 %
Hawley (1939)	-	8.15 %	-
Goldberg, E., Uchiyama, A., & Brown, H. (1951)	-	8.31 %	0.70 %
Lovering, J., Nichiporuk, W., Chodos, A., & Brown, H. (1957)	-	8.31 %	0.45 %
<sup>2</sup> Moore, C. B., Lewis, C. F. & Nava, D. (1969)	-	8.02 %	0.49 %
Bauer, R., & Schaudy, R. (1970)	-	8.33 %	-
Wasson (1970)	-	8.07 %	
Arreguín-Molina, G. (2008)	85.51 %	7.46 %	0.3001 %

Tabla 1. Algunas especies metálicas cuantificadas de la Meteorita Toluca. <sup>1</sup>[Bárcena, 1876],  
<sup>2</sup>[Buchwald, 1975]

#### 2.4.2 Meteorita Chupaderos

Esta meteorita se ha encontrado en dos grandes masas, de 14,114 Kg (Chupaderos I) y otra de 6767 Kg (Chupaderos II), cerca del rancho Chupaderos (de donde le fue asignado su nombre), a 27 Km aproximadamente de la Ciudad de Jiménez, Chihuahua. Ambas fueron trasladadas en 1891 al Palacio de Minería de la Ciudad de México.

Otra masa identificada como parte del mismo cuerpo se conoce como Adargas (3500 Kg); estuvo desde el siglo XIX en la Hacienda La Concepción, siendo que su procedencia más probable sea desde la Sierra de las Adargas en 1780. Se pensó en un principio que esta masa era una meteorita diferente debido a la

distancia al lugar donde fueron encontradas Chupaderos I y II. Fue trasladada del Palacio de Minería de la Ciudad de México al Instituto de Astronomía de la UNAM en 1976.



Figura 6. Meteorita Chupaderos, exposición en el Palacio de Minería de la Ciudad de México. Masa de la pieza: 6 767 Kg.

Fuente: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ChupaderosMineriaDF.JPG>

De esta meteorita se han realizado menos estudios que de la meteorita Toluca, pero también se han determinado los componentes principales.

Autor, (año)	Fe	Ni	Co
Cohen & Weinschenk (1891)	90.23 %	8.76 %	1.21 %
<sup>1</sup> Moore (1969)	-	9.81 %	0.55 %
<sup>1</sup> Moore, C. B., Lewis, C. F. & Nava, D. (1969)	-	9.97 %	0.55 %
Wasson & Kimbeblin (1967)	-	10.40 % <sup>1</sup> 9.7 %	-
Scott, Wasson & Buchwald (1973)	-	9.7 %	

Tabla 2. Algunas especies metálicas cuantificadas de la Meteorita Chupaderos. <sup>1</sup>[Buchwald, 1975].

## 2.5 **Fundamento electroquímico**

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas y químicas de una disolución del analito, cuando forma parte de una celda electroquímica.

Presentan diferentes ventajas sobre otros métodos; por ejemplo, pueden discriminar entre diferentes estados de oxidación de un mismo elemento, pudiendo con esto determinar la concentración de cada uno. Otra de sus ventajas son los bajos límites de detección que alcanzan, pudiendo llegar a unas pocas partes por millón, incluso partes por billón [Skoog *et al*, 2009]

Debido a que estos métodos se basan en reacciones electroquímicas es necesario explicar algunos aspectos básicos que servirán de base para el desarrollo de este trabajo.

### 2.5.1 **Reacción electroquímica**

Una reacción química de oxidación-reducción (redox) es la que se produce al haber intercambio de electrones entre una especie que los pierde y otra que los gana. Este tipo de reacciones son muy cuantitativas y suelen suceder en tiempos cortos.

A diferencia de las reacciones redox, en las cuales se intercambian uno o más electrones entre dos especies contenidas en una disolución, las reacciones electroquímicas involucran una transferencia de electrones de la especie reductora a la oxidante a través de un circuito, es decir, las especies químicas involucradas no tienen contacto físico entre sí. Las especies que pueden transformarse como consecuencia de una reacción electroquímica son conocidas como sustancias electroactivas.

### 2.5.2 Dispositivos de electroquímica

El dispositivo experimental para realizar análisis electroquímicos consta de un aparato de medida, un circuito eléctrico exterior y un sistema electródico; el sistema electródico consiste de un electrodo indicador o de trabajo, un electrodo auxiliar o contraelectrodo y un electrodo de referencia.

El electrodo de trabajo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción química de interés; el electrodo auxiliar es el electrodo que en conjunto con el de trabajo constituye el circuito por donde pasa la corriente; mientras que el electrodo de referencia se usa para medir el potencial del electrodo de trabajo.

Cuando la superficie de los electrodos es relativamente pequeña (del orden de 1 mm<sup>2</sup> para el electrodo de trabajo), se habla de microelectrólisis, lo que implica que la composición de la disolución no se ve significativamente afectada durante el análisis (dependiendo del experimento en cuestión, suele ser menor al 1%).

La celda electroquímica consta de los tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y un exceso de un electrolito no electroactivo llamado electrolito soporte, el cual permite que la corriente que fluya por el sistema sea corriente debida a la difusión convectiva.

### 2.5.3 Polarografía

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltamperometría descubierto y utilizado; fue desarrollada por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de 1920. Presenta dos características destacables: la primera es que el transporte de masa se realiza únicamente por difusión; y la segunda es que utiliza como electrodo de trabajo el electrodo de gotas de mercurio [Skoog, West, Holler & Crouch, 2005].

Hay diferentes ventajas y desventajas a considerar para el electrodo de gotas de mercurio. Una ventaja es su inusualmente elevado sobrepotencial asociado con la reducción de protones; otra de sus características es que las intensidades polarográficas están controladas por difusión, las cuales son directamente proporcionales a la concentración del analito; por último, ya que la superficie de mercurio es constantemente renovada debido a la caída de la gota, se tiene un comportamiento reproducible de corriente-potencial.

Entre las desventajas pueden mencionarse las siguientes: la oxidación del mercurio tiene lugar a potenciales relativamente pequeños, superiores a 0 V (el valor depende del medio) al usar un electrodo de referencia de  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}|\text{KCl}$ , por lo cual el uso como ánodo se ve limitado; otra desventaja es la necesidad de retirar el oxígeno disuelto en el medio, ya que se presentan dos señales significativas cerca de -0.1 V y -0.9 V, aunque este inconveniente es fácilmente solucionado desplazando el  $\text{O}_2$  al burbujear  $\text{N}_2$  al medio. Uno de los problemas asociados al electrodo de gotas de mercurio es la existencia de picos en las curvas  $i/E$ , denominados máximos polarográficos, que se piensa que resultan de fenómenos de convección en torno a la gota de mercurio en expansión [Skoog et al., 2005]. Por lo general, estos máximos se eliminan con la adición de unas gotas de algún agente tensoactivo, como el Tritón X-100.

#### 2.5.4 Polarogramas

Las curvas de intensidad de corriente en función del potencial que son obtenidos mediante el uso de un electrodo de gotas de mercurio se denominan polarogramas.

A continuación se muestra un ejemplo con la explicación de cada parte que lo compone.

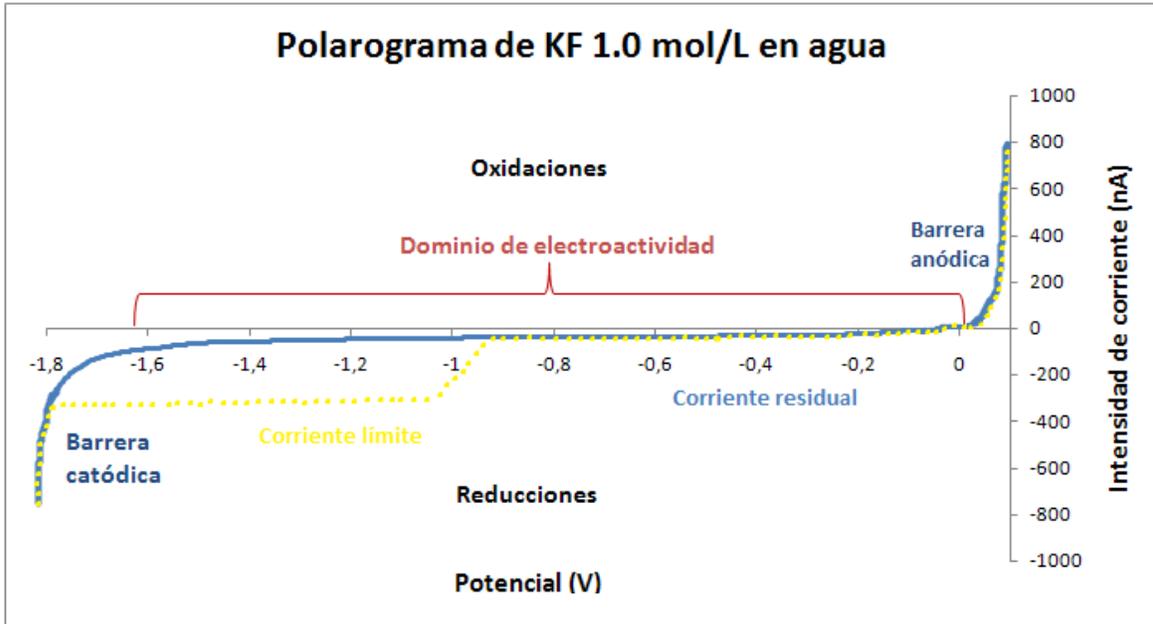


Figura 7. La línea continua corresponde al electrolito soporte, mientras que la línea punteada es de una especie electroactiva.

Las reacciones de oxidación tienen un valor de corriente positiva (parte superior del diagrama), mientras que las reacciones de reducción tienen un valor negativo (parte inferior del diagrama).

La parte superior derecha del diagrama corresponde a la barrera anódica, la cual es debida a la reacción de oxidación del mercurio; puesto que se trata del propio electrodo que se electroliza, se tiene una intensidad de corriente muy grande. La parte inferior izquierda corresponde a la barrera catódica, la cual es debida, en medio acuoso, a la reacción de reducción del agua; puesto que se trata del medio que se electroliza, también tiene una intensidad de corriente muy grande. El intervalo comprendido entre ambas barreras se conoce como dominio de electroactividad.

Si se considera una disolución electrolítica sin adición de analito electroactivo y se aplica un potencial al electrodo de trabajo, no debería observarse ninguna corriente; sin embargo, en la práctica suele verse el paso de una corriente débil que no es posible eliminar y que es conocida como corriente residual.

Hay dos componentes para la corriente residual de un polarograma. El primero corresponde a la oxidación o reducción de trazas de impurezas que están presentes en la disolución; esta parte de la corriente residual es conocida como corriente residual farádica y es dependiente del grado de pureza de la disolución. El segundo es debido a la corriente capacitiva, que es debido al flujo de electrones que carga a las gotas de mercurio con respecto a la disolución; debido a que cada nueva gota se carga cuando se forma, resulta una pequeña pero constante intensidad de corriente. Esta corriente es no faradaica sino capacitiva, debido a que la carga es transportada a través de la interfase electrodo-disolución, sin que le acompañe un proceso redox (Skoog et. al., 2005).

### 2.5.5 Parámetros analíticos en polarografía

Dos de los parámetros de mayor interés para fines analíticos lo representan tanto la intensidad de corriente como el potencial. El primero nos da información cuantitativa, ya que la corriente es proporcional a la concentración del analito, mientras que el segundo nos brinda información cualitativa, puesto que nos permite identificarlo.

Para la cuantificación se utiliza la intensidad de corriente límite de difusión ( $i_d$ ), la cual es la corriente que se establece cuando, para una reducción, el potencial es tan bajo que todo el analito que llega al electrodo se reduce. La corriente límite se compara con una curva de calibración del mismo analito en el mismo medio.

Si las condiciones del electrodo permanecen invariables, así como la naturaleza de la disolución,  $i_d$  es proporcional a la concentración (C), siendo esta relación la base de la aplicación cuantitativa de la polarografía

$$i_d = nK^D C \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde n es el número de electrones intercambiados y  $K^D$  la constante de difusión convectiva (en la cual están agrupados la constante de Faraday, la superficie de la

gota, la constante de difusión de la sustancia considerada y el espesor de la capa de difusión).

Para la identificación se utiliza el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ), el cual es el potencial al cual se tiene la mitad de  $i_d$ , debido a que es característico de cada especie en determinado medio.

### 2.5.6 Polarografía diferencial de impulsos

Todo lo anteriormente explicado se refiere a la polarografía clásica, la cual tiene variantes para mejorar ya sea aspectos cuantitativos o cualitativos. Un método desarrollado posteriormente para mejorar la sensibilidad, el poder de discriminación y el límite de detección es la polarografía diferencial de impulsos (PDI).

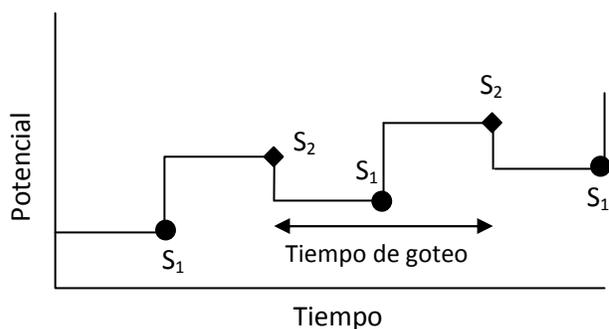


Figura 8. Señales de excitación empleadas en PDI

Se aplican impulsos de algunos mV durante los últimos segundos de la vida de la gota de mercurio. Aquí, para sincronizar el impulso con la gota, ésta se desprende en el momento adecuado por un medio mecánico. Se hacen alternativamente dos medidas de intensidad, una ( $S_1$ ) se efectúa antes y la otra ( $S_2$ ) después del impulso. La diferencia se registra en función del potencial que aumenta linealmente.

De esta manera se obtiene una curva diferencial en forma de pico, cuya intensidad de corriente de pico ( $i_p$ ) es proporcional a la concentración; y cuyo potencial de pico ( $E_p$ ) es muy cercano al potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) [Skoog et al, 2009].

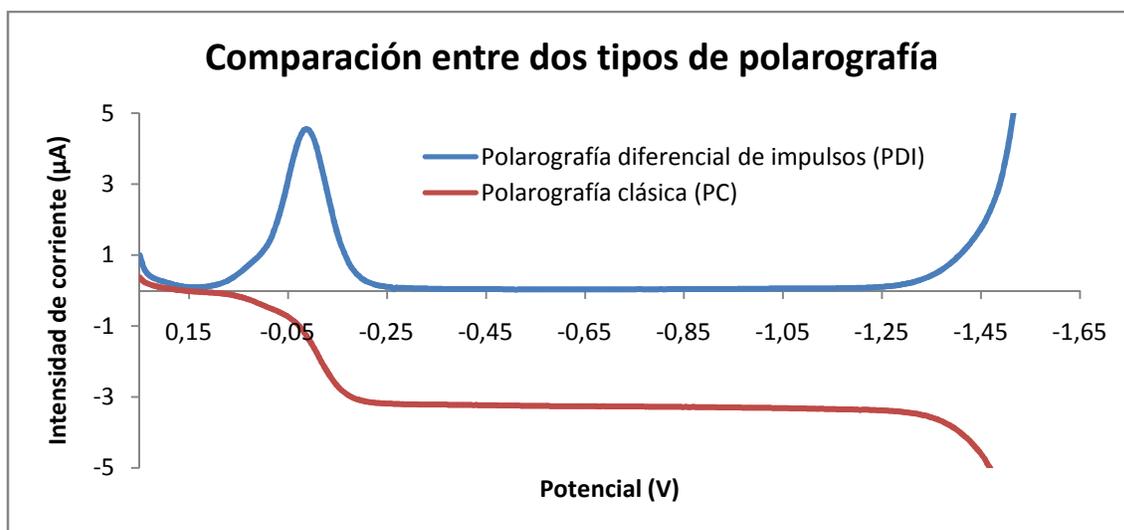


Figura 9. La polarografía diferencial de impulsos muestra mayor sensibilidad que el método clásico. Se muestra un polarograma del complejo FeEDTA, en medio HAc/NaAc 1 mol/L.

Una ventaja de los polarogramas tipo derivada es que se pueden observar máximos de pico individuales para sustancias que tienen potenciales de semi-onda que difieren en tan sólo  $(0.06/n)$  V; en cambio, en polarografía clásica se requiere una diferencia de al menos 0.2 V para la resolución de las ondas. Sin embargo, lo más importante es que la polarografía diferencial de impulsos permite aumentar significativamente la sensibilidad del método. [Skoog et al, 2005]

## 2.6 Métodos clásicos de análisis para cationes metálicos en meteoritas

A través del tiempo se han realizado diversos estudios sobre meteoritas para la determinación de los componentes metálicos mayoritarios. Algunos de los análisis más viejos sobre meteoritas utilizaban gravimetría. Hawley (1939), por ejemplo, utilizó esta técnica para la determinación de Pt y Ni; mientras que Goldberg, Uchiyama & Brown (1951) cuantificaron Ni mediante la precipitación con

dimetilgloxima, y Co mediante un proceso que finalizaba con la obtención de  $\text{CoSO}_4$ .

Lovering, Nichiporuk, Chodos & Brown (1957) también formaron el bisdimetilgloximato de níquel (II) para la cuantificación de este metal, pero para la cuantificación de Co, al igual que otras especies (Cr, Cu, Ge), fue realizada mediante espectroscopía.

Wasson & Kimberlin (1967) determinaron 4 especies químicas (Ni, Ga, Ge, Ir) en una sola muestra mediante análisis por activación neutrónica; los investigadores Scott, Wasson & Buchwald (1973) determinaron de manera semejante las mismas especies.

## **2.7 Análisis de cationes metálicos por técnicas electroquímicas**

Existen diferentes metodologías electroquímicas para la determinación de los analitos en matrices complejas; cada una utiliza un medio diferente para el análisis, por lo que los potenciales de pico cambian dependiendo de éste.

En un artículo, Reyes-Salas, Dosal-Gómez, Barceló-Quintal & Manzanilla-Cano demostraron que es posible, mediante polarografía diferencial de impulsos (PDI), la determinación de Ni, Co, Sb y As en medio de KF 1.0 mol/L, con suficiente separación entre sus potenciales de pico.

En el 2008 se llevó a cabo un estudio electroquímico de la meteorita Toluca por el I. Q. Gilberto Arreguín Molina, quien reporta que es posible la determinación de los componentes mayoritarios en medio de KSCN 2.0 mol/L



### Tentetsutou (espada del cielo)

Es una katana hecha por el renombrado herrero Yoshindo Yoshiwara a partir de la meteorita metálica Gibeon, caída en tiempos prehistóricos en Namibia. Se encuentra en la exhibición del Instituto de Tecnología de Chiba, en la torre Skytree de Tokio, Japón.

Fuente: [http://kei-5.at.webry.info/201412/article\\_2.html](http://kei-5.at.webry.info/201412/article_2.html)

### **3. Justificación del proyecto**

#### **3.1 Importancia de las meteoritas**

Las meteoritas son objetos de gran valor, ya que son fragmentos de cuerpos espaciales lejanos; su estudio nos permite conocer más sobre el origen del sistema solar y los procesos que en éste ocurrieron para su conformación actual.

Ejemplo de lo anterior lo representa la meteorita Allende, la cual cayó el 8 de febrero de 1969 cerca del poblado de Allende, Chihuahua; esta meteorita pétreo es la que más ha sido estudiada a nivel mundial, con lo cual ha sido posible estimar la edad del universo.

Otra de las meteoritas (en realidad, su cráter) más estudiadas a nivel mundial es la Chicxulub, la cual cayó en la Tierra hace 65 millones de años en la península de Yucatán. Su impacto ocasionó severos efectos ambientales que contribuyeron a la desaparición del 50 al 75 % de los organismos existentes en el momento, siendo los dinosaurios los más representativos. [Sánchez-Rubio et al., 2001; Gaffey, 2011].

Sin embargo, lo anterior no quiere decir que las meteoritas puedan llegar a ser únicamente destructoras de vida. Se han hecho estudios en los cuales se han encontrado aminoácidos, azúcares y algunos otros compuestos orgánicos dentro de meteoritas carbonosas, con lo cual es posible que estos cuerpos hayan tenido un papel importante en la aparición de la vida en la Tierra [Cooper, et. al, 2001].

Las meteoritas no solamente nos proporcionan información de interés meramente científico, sino también han sido objetos de interés económico. La Cuenca de Sudbury, localizada en Canadá y producida por impacto meteórico, ha sido durante muchos años una fuente abundante de níquel; se estima que han sido producidas, hasta 1998, 10 300 000 toneladas de este metal [Gaffey, 2011].

### 3.2 **Importancia de la tesis**

El estudio de la composición metálica principal de las meteoritas nos permite conocer sobre el cuerpo celeste del que deriva, puesto que la composición de éste depende de las condiciones a las cuales se vio expuesto durante su formación y travesía por el Universo.

Durante el siglo XIX el estudio de las meteoritas fue realizado mediante análisis cuantitativo clásico, mientras que durante el siglo XX fue hecho principalmente por medio de técnicas espectroscópicas; ahora durante el siglo XXI se tiene la posibilidad de hacerlo mediante técnicas electroquímicas. La electroquímica analítica se desarrolló de manera importante en el siglo XX pero no se aplicó al estudio de meteoritas; estas técnicas presentan diversas ventajas respecto a las anteriores, como son los bajos límites de detección que se pueden alcanzar, la relativamente poca cantidad de muestra necesaria y la posibilidad de cuantificar los metales presentes en una parte representativa de la meteorita.

El presente proyecto pretende el desarrollo de una metodología analítica tal que permita la cuantificación de Fe(III), Ni(II) y Co(II), por medio del uso de polarografía diferencial de impulsos (PDI), la cual es de fácil acceso, bajo costo y gran sensibilidad. Este trabajo es una contribución hacia la meteorítica, puesto que podría ser utilizado para determinar los metales estudiados en otras meteoritas de composición similar.



### **Fragmento de la meteorita Murchison.**

Se tiene la teoría de que el material extraterrestre pudo haber tenido un papel importante en el surgimiento de la vida en la Tierra; en el año 2001 el hallazgo de un azúcar y derivados en esta meteorita carbonosa es evidencia que apoya esta hipótesis.

Fuente:<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Murchison-meteorite-ANL.jpg>

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología electroanalítica confiable para el estudio de los principales componentes metálicos presentes en meteoritas metálicas (Fe, Ni, Co), tal que sea posible su determinación cuantitativa sin interferencia entre ellos o por otra especie, con especial énfasis en el uso mínimo de muestra.

### 4.2 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones experimentales necesarias para realizar el análisis cuantitativo, mediante técnicas electroquímicas, de cada uno de los elementos metálicos considerados, tales como la determinación del mejor electrolito soporte, dominio de electroactividad, linealidad del método, sensibilidad, límite de detección y de cuantificación.
- Preparar una disolución de meteorita sintética de composición conocida que contenga las especies metálicas a estudiar y poner a prueba el método desarrollado.
- Determinar cuantitativamente las especies metálicas de interés en la meteorita Toluca.
- Determinar cuantitativamente las especies metálicas de interés en la meteorita Chupaderos.



### **Daga de Tutankhamón**

Esta arma fue encontrada en el muslo derecho de la momia del monarca egipcio; su composición revela que fue fabricada a partir de un meteorito metálico, ya que además de Fe, contiene una alta cantidad de Ni y de Co.

Fuente: [Comelli et al., 2016]

## 5. Procedimiento experimental

Para los experimentos que se describen a continuación se utilizó un polarógrafo Metrohm 797 Computrace, con las características que se describen en el anexo 8.2.

Para la cuantificación de los cationes metálicos fue necesario preparar disoluciones de concentración conocida de cada especie (disoluciones patrón), las cuales posteriormente fueron utilizadas para construir las curvas de calibración necesarias para determinar parámetros analíticos, como lo es el límite de cuantificación.

Estas disoluciones patrón también fueron utilizadas para la elaboración de una mezcla de concentración conocida de los cationes a determinar para evaluar el rendimiento del método utilizado.

Por último, una vez conocido el rendimiento del análisis, fue posible la determinación de los analitos en las muestras de meteoritas.

Se probaron varios medios de reacción; las condiciones óptimas que se encontraron son las que se presentan a continuación.

Para la determinación de Fe(III) se eligió utilizar un medio de ácido acético y acetato de sodio, ya que en dicho medio se obtienen dos señales de reducción definidas, siendo la más grande la utilizada para su cuantificación; en este mismo medio es posible también la determinación de Ni (II), ya que su señal de reducción se encuentra alejada de las señales de Fe (III); la determinación de Co (II) no es posible en este medio, ya que no presenta señal en todo el dominio de electroactividad.

Para la determinación de Co (II) se eligió utilizar un medio de nitrato de amonio y amoníaco con adiciones de dimetilgloxima, ya que incrementa notablemente la sensibilidad; en este medio también es posible la determinación de Ni (II). El Fe(III) no interfiere, ya que no presenta señal en todo el intervalo de electroactividad y, debido al pH, se encuentra en forma de precipitado.

## 5.1 Valoración de reactivos

Para la valoración de reactivos se utilizó la polarografía diferencial de impulsos (PDI); la información relativa a los reactivos y su pureza se encuentran en el Anexo 8.1.

Se prepararon disoluciones de sales de los cationes metálicos en concentración 0.01 mol/L y 0.001 mol/L, mientras que los ligantes estuvieron en concentración de 0.1 mol/L a 0.001 mol/L; todas las disoluciones se prepararon en agua desionizada, excepto la dimetilglioxima, ya que su baja solubilidad en agua hace necesario disolverla en etanol absoluto.

Para valorar el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se ocupó una disolución patrón de Ni (II), preparado a partir de 0.0303 g de Ni metálico de alta pureza digerido con  $\text{HNO}_3$  y aforado a 50.0 mL; para el caso de Fe (III) (preparado a partir de Fe metálico), Ni (II) (preparado a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ), y Co (II) (preparado a partir de  $\text{CoSO}_4$ ) se utilizó el EDTA mencionado; y para la valoración de la dimetilglioxima (DMG), se ocupó tanto la disolución de Ni (II) como la de Co (II) ya estandarizados (para más datos sobre la estequiometría de estas reacciones ver el anexo 8.3).

Para realizar las valoraciones, a la celda del polarógrafo se añadieron 10.0 mL de electrolito soporte, siendo elegido el que diera un dominio de electroactividad suficiente para detectar las especies de interés, presentara menor corriente residual y permitiera obtener polarogramas con mayor nitidez. Fue necesario, para evitar adsorciones, añadir 2 gotas de tensoactivo a todos los experimentos (Tritón X-100 al 0.3%).

Para el caso de Fe (III), Ni (II) y EDTA se eligió una disolución amortiguadora de ácido acético (HAc) y acetato de sodio (NaAc) en concentración 1 mol/L de cada uno (pH=4.7); para Co (II) y Ni (II) se utilizó una disolución de KSCN 1 mol/L (pH=7.5) y para DMG una disolución de KF 1 mol/L (pH=8.2).

Especie química	Electrolito soporte	Barrera anódica (V)	Barrera catódica (V)	Potencial de reducción (V)
Fe (III)	HAc/NaAc	0.25	-1.65	-0.087
Ni (II)	HAc/NaAc	0.25	-1.65	-1.06
Ni(II)	KSCN	-0.15	-1.8	-0.664
Co (II)	KSCN	-0.15	-1.9	-1.07
DMG	KF	0.1	-1.8	-1.7

Tabla 3. Datos electroquímicos de las valoraciones realizadas

Se adicionó tensoactivo y se burbujeó durante 10 minutos con gas nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto en el medio y se trazó el polarograma.

Se agregó a la celda volúmenes conocidos de la especie a valorar, de 5 a 8 adiciones, variando el volumen de acuerdo con la altura de pico alcanzado, en un intervalo de 10 a 1000  $\mu\text{L}$ .

Se agregó a la celda volúmenes conocidos de valorante a cada uno de los experimentos hasta rebasar el punto de equivalencia.

## 5.2 Curvas de calibración

Para elaborar las curvas de calibración se utilizó polarografía diferencial de impulsos (PDI).

Para calcular los límites de detección (LDD) y los límites de cuantificación (LDC) es necesario realizar curvas de calibración dentro del intervalo en el cual se ha de analizar la muestra a estudiar. Además, se ha de comprobar que en el intervalo de concentración en el que se trabaje se tenga un comportamiento lineal.

Tomando a la meteorita Toluca como modelo de meteorita metálica, es necesario que con el método se puedan determinar los cationes teniendo una mayor proporción de Fe (III) que de Ni (II), y a su vez una mayor de Ni (II) que de Co (II).

Para elaborar cada una de las curvas de calibración, a la celda del polarógrafo se añadieron 10.0 mL de electrolito soporte y dos gotas de tensoactivo, se burbujeó durante 10 minutos gas nitrógeno y se trazó el polarograma.

Se hicieron adiciones de los cationes metálicos y ligantes, cada uno por separado en su respectivo medio y se trazaron los polarogramas. En cada uno de los experimentos se detallan las cantidades agregadas.

### 5.3 **Meteorita sintética**

Para comprobar que es posible la cuantificación de las especies de interés con el procedimiento planteado fue necesario preparar disoluciones acuosas con Fe(III), Ni(II) y Co(II) con proporciones parecidas a las que se han reportado para la meteorita Toluca en trabajos previos. A estas disoluciones se les llamó meteoritas sintéticas (MS).

Se prepararon a partir de disoluciones de concentración conocida.

Especie	Concentración en la meteorita sintética (mol/L)	Concentración en la meteorita sintética (ppm)
Fe (III)	$3.96 \times 10^{-3}$	221.12
Ni (II)	$2.02 \times 10^{-3}$	118.41
Co (II)	$2.11 \times 10^{-4}$	12.42

Tabla 4. Concentración de especies en la meteorita sintética

Para la determinación de Fe (III) se hicieron adiciones hasta un volumen de 1500  $\mu\text{L}$  de MS en medio de HAc/NaAc 1 mol/L; posteriormente se hicieron adiciones patrón de Fe (III).

Para la determinación de Ni (II) se hicieron también adiciones hasta un volumen de 1500  $\mu\text{L}$  de MS en medio de HAc/NaAc 1 mol/L; posteriormente se hicieron adiciones patrón de Ni (II). De igual manera se procedió para la determinación en medio  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L.

Para la determinación de Co (II) se hicieron adiciones hasta un volumen de 1600  $\mu\text{L}$  de MS en medio de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L con DMG  $2.54 \times 10^{-3}$  mol/L; después se hicieron adiciones patrón de Co (II).

#### 5.4 Determinación en meteorita Toluca

La muestra obtenida de la meteorita Toluca proviene del Instituto de Geología de la UNAM, producto del corte transversal de la meteorita realizado hace algunos años. Son fragmentos sólidos que se molieron y dieron un polvo café oscuro; este polvo presenta algunas partículas con brillo metálico.

Para analizar la meteorita Toluca (MT) se tomaron 3 muestras de limadura. Para la primera se utilizaron 99.4 mg de muestra y se digirieron en  $\text{HNO}_3$ . Una vez digerida, se llevó a  $\text{pH}=2$  para evitar que la disolución fuese demasiado ácida, lo cual podría interferir con los análisis, y a su vez que se evitará la formación de los hidróxidos insolubles de los cationes metálicos. La disolución fue llevada a un aforo de 10.0 mL. Las otras 2 muestras, de 118.4 mg y 77.2 mg, fueron preparadas de igual manera.

Posteriormente se determinaron las especies metálicas siguiendo el mismo procedimiento que para la meteorita sintética.



Figura 10. Muestra de análisis de la meteorita Toluca

## 5.5 Determinación en meteorita Chupaderos

La muestra obtenida de la meteorita Chupaderos proviene del Instituto de Geología de la UNAM, producto del corte transversal de la meteorita realizado hace algunos años; es un polvo café oscuro con pequeñas partículas con brillo metálico.

Para analizar la meteorita Chupaderos (MCh) se tomaron 3 muestras de limadura. Para la primera se utilizaron 100.8 mg de muestra y se digirieron en  $\text{HNO}_3$ . La disolución fue llevada a un aforo de 10.0 mL. Las otras 2 muestras, de 119.4 mg y 80.1 mg, fueron preparadas de igual manera.

Posteriormente se determinaron las especies metálicas siguiendo el mismo procedimiento que para la meteorita sintética

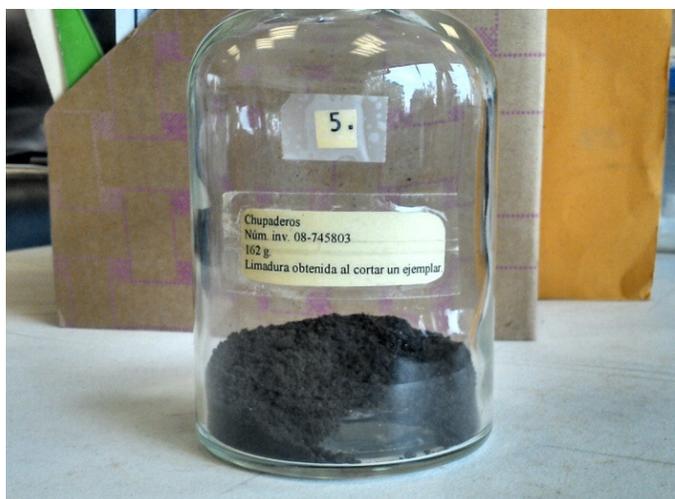


Figura 11. Muestra de análisis de la meteorita Chupaderos.



**Collar de plata con un fragmento de la meteorita Campo del Cielo**

Fuente:<https://www.etsy.com/mx/listing/254700278/meteorite-necklace-silver-mens-necklace>



**Hacha hecha de meteorita, encontrada en las Islas de Fox, Alaska.**

Fuente:[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meteorite\\_and\\_a\\_meteoritic\\_iron\\_hatchet.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meteorite_and_a_meteoritic_iron_hatchet.JPG)

## 6. Resultados y análisis de resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación, así como algunas observaciones experimentales. Se muestra un ejemplo de cada disolución preparada y, en el caso de las muestras de meteoritas, una de las muestras analizadas para cada una.

### 6.1 Valoración de reactivos

Se preparó un patrón primario de Ni (II) mediante la digestión de 0.0303 g de alambre de Ni<sup>o</sup> de alta pureza (Sigma-Aldrich, 99.9%) en HNO<sub>3</sub> (Merck, 65%). Se llevó a un volumen de 50.0 mL.

#### 6.1.1 Valoración del EDTA con Ni(II) patrón

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KSCN 1.0 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 5 adiciones de 100.0 μL de Ni (II) patrón 0.0103 mol/L y posteriormente se hicieron 9 adiciones de 15.0 μL de EDTA (Na<sub>2</sub>EDTA\*2H<sub>2</sub>O, Mallinckrodt, 99.87%) de concentración calculada de 0.1 mol/L.

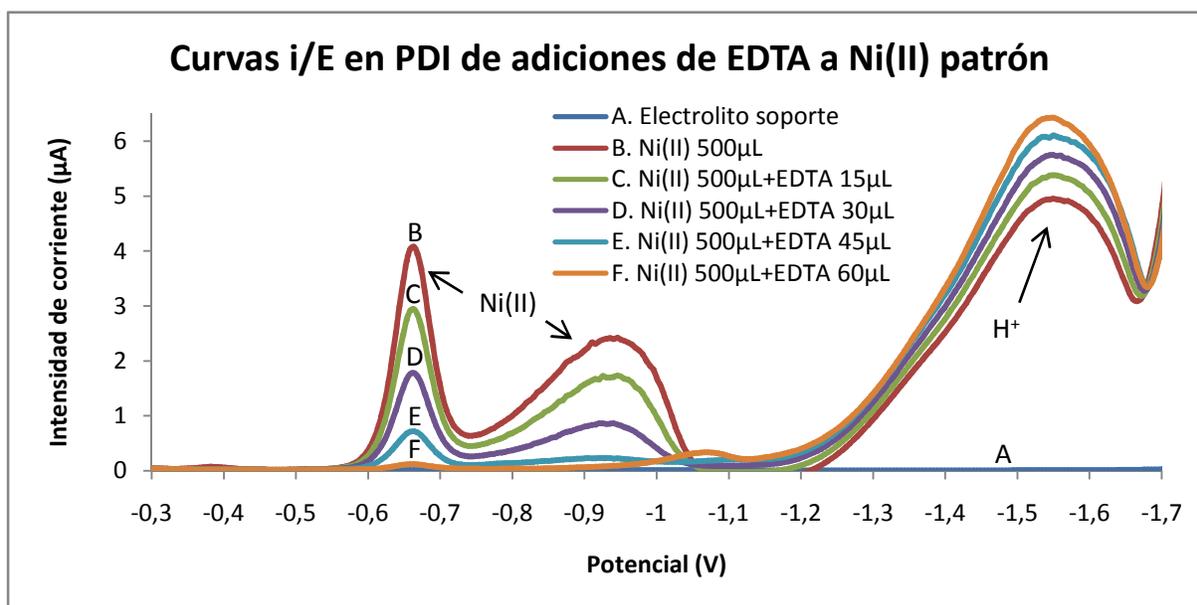


Figura 12. Valoración inversa de EDTA con Ni (II) patrón. Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.8 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: KSCN 1 mol/L; pH inicial: 8.

Volumen adicionado de EDTA ( $\mu\text{L}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0	3985.2
15	2865.2
30	1715.2
45	673.2
60	85.2
75	15.2
90	14.1
105	14.2
120	12.4
135	12

Tabla 5. Resultados obtenidos para la valoración del EDTA con Ni (II) patrón 0.0103 mol/L. Corriente medida para la reducción de Ni(II) a un potencial de -0.664 V; la segunda señal cerca de -1.0 V [Grenier & Meites, 1956] no es tan cuantitativa como la primera, por lo que la primera se toma para el cálculo.

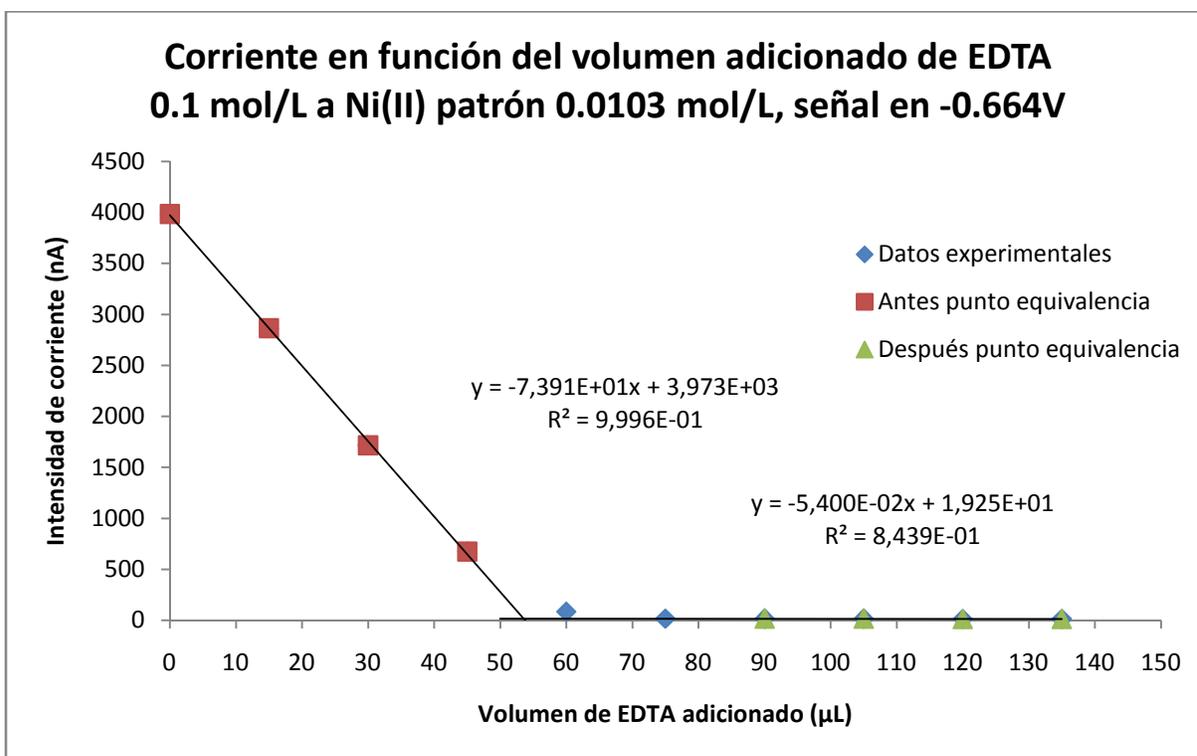


Figura 13. Valoración de EDTA con Ni (II) patrón. La señal de reducción del catión disminuye conforme se adiciona el ligante hasta llegar a ser constante

	Recta antes del punto de equivalencia	Recta después del punto de equivalencia
Pendiente m (nA/μL)	-73.907	-0.054
Ordenada al origen b (nA)	3972.6	19.25

Tabla 6. Datos de las rectas de valoración de EDTA

Utilizando las líneas de tendencia es posible calcular el volumen en el punto final de valoración al igualar ambas rectas.

$$-73.907x + 3972.6 = -0.054x + 19.25$$

$$V_{\text{punto equivalencia}} = \left( \frac{19.25 - 3972.6}{-73.907 + 0.054} \right) = 53.53 \mu\text{L}$$

Con este dato, junto con la cantidad de patrón agregado, es posible determinar la concentración del EDTA.

$$C_{EDTA} = 5.1610 \mu\text{mol}_{Ni(II)} \left( \frac{1 \mu\text{mol}_{EDTA}}{1 \mu\text{mol}_{Ni(II)}} \right) \left( \frac{1}{53.53 \mu\text{L}} \right) = (9.64 \pm 0.16) \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}_{95\%}$$

Puesto que fueron pesados 18.6813 g de EDTA, se tiene la siguiente concentración teórica

$$C_{EDTA_{teórica}} = \left( \frac{18.6813 \text{ g}}{372.26 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left( \frac{1}{0.5 \text{ L}} \right) = (1.00367 \pm 0.00040) \times 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}_{95\%}$$

Por lo cual se tiene la siguiente pureza

$$\% \text{ Pureza} = \frac{9.64 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1.00367 \times 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100\% = (96.05 \pm 0.16)\%_{95\%}$$

El reactivo utilizado presenta una menor pureza (96.05%) a la reportada por el fabricante (99.87%), con una diferencia del 3.95%. Esta pureza es comprensible, ya que la sal disódica del EDTA no se recrystalizó ni se secó previamente a 80 °C.

El potencial de pico de Ni(II) en el medio utilizado (KSCN 1.0 mol/L) es de -0.66 V, que coincide con el valor esperado por el cálculo como se comprueba en el anexo 8.2.

Los resultados obtenidos al agregar el EDTA, muestran que reacciona con el Ni(II); sin embargo, no se observa ninguna señal que pueda atribuirse al complejo Ni(II)EDTA. La valoración es válida pero la explicación no es tan simple. Normalmente, el complejo Ni(II)EDTA se considera soluble y de estequiometría 1:1; los resultados en el medio tiocianatos permiten considerar varias opciones para explicar que no se vea señal alguna del nuevo complejo:

- a) el complejo es insoluble en el medio (sin embargo, no se observó precipitado alguno durante el experimento)
- b) El complejo Ni(II)EDTA es tan estable, con un  $pK_{dis}$  que provoca un desplazamiento mayor a 0.40 V y por ello queda oculto en la señal del protón o de la barrera de reducción. Un cálculo de la constante condicional de este complejo en medio acuoso no complejante indica que el desplazamiento sería menor a 0.20 V.
- c) Se forma un nuevo complejo, posiblemente un complejo del tipo Ni(II)SCN<sub>x</sub>EDTA<sub>z</sub> con un  $pK_{dis}$  mayor de 12, que desplazaría el potencial de reducción a la zona de la barrera o del protón y por lo tanto, no se observaría.

Estas reflexiones inducen a considerar la última propuesta como la más viable pero su comprobación requiere un trabajo que rebasa las metas de la presente tesis.

### 6.1.2 Valoración de Fe(III) con EDTA previamente valorado

Se agregaron 10.0 mL de ácido acético glacial (HAc) y acetato de sodio (NaAc) 1 mol/L y se midió la corriente residual.

Se hicieron 5 adiciones de 100.0  $\mu\text{L}$  de Fe (III) (digestión en  $\text{HNO}_3$  de  $\text{Fe}^\circ$ , J. T. Baker, Q.P.), de concentración calculada 0.01 mol/L y posteriormente se hicieron 10 adiciones de 10.0  $\mu\text{L}$  de EDTA de concentración valorada  $9.64 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

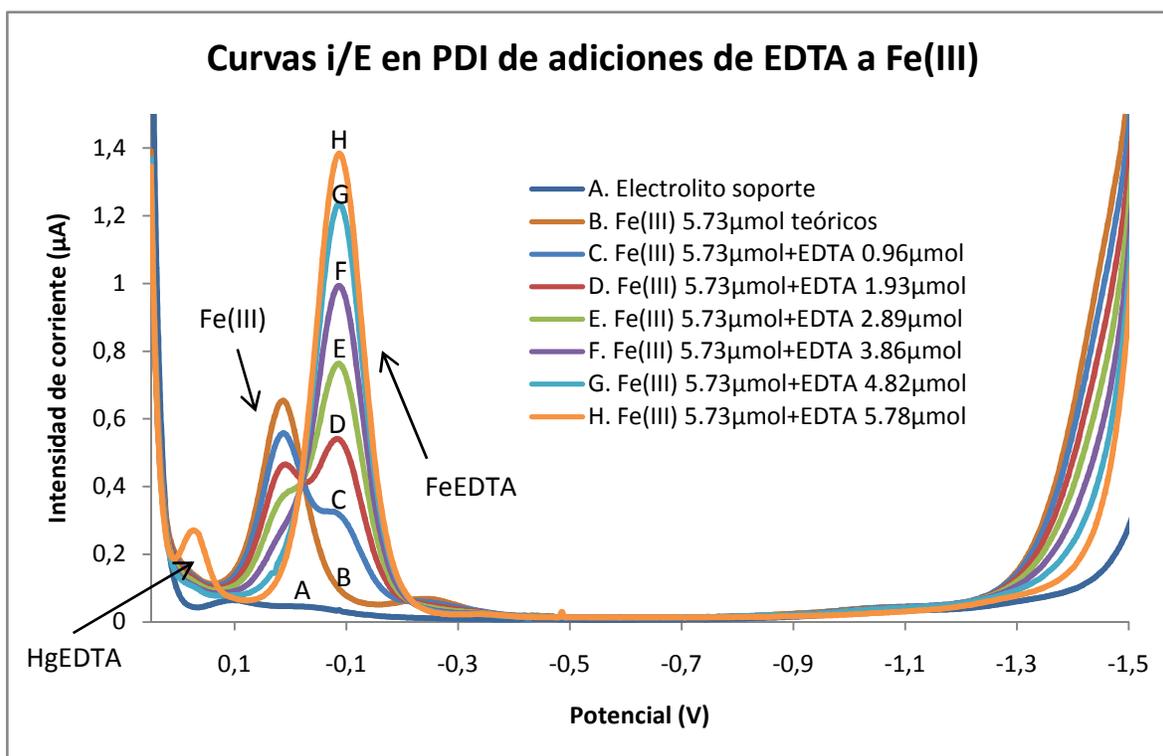


Figura 14. Valoración de Fe (III) con EDTA. Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.6 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc 1 mol/L cada uno; pH inicial: 5.

EDTA agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0	0
0.96	219.7
1.93	442.7
2.89	571.7
3.86	811.7
4.82	1063.7
5.78	1223.7
6.75	1223.7
7.71	1223.7
8.68	1223.7
9.64	1223.7

Tabla 7. Resultados obtenidos para la valoración de Fe (III) con EDTA valorado  $9.64 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción del complejo FeEDTA a un potencial de -0.0876 V.

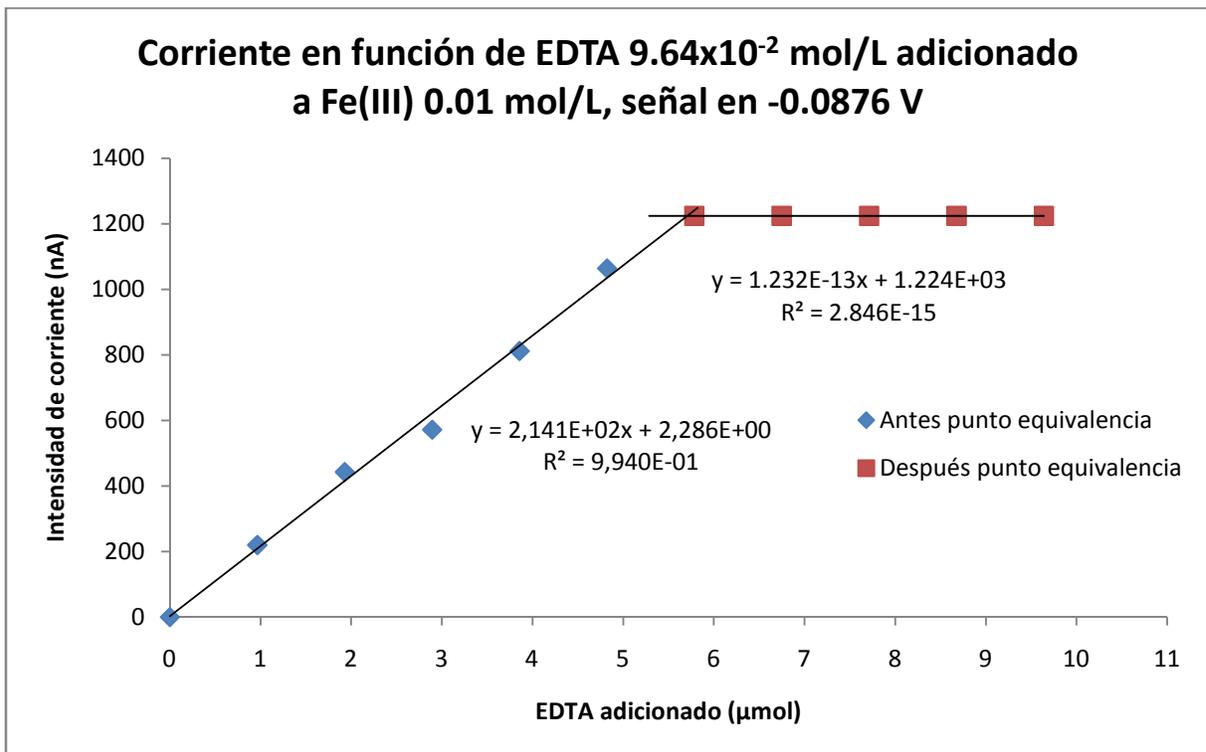


Figura 15. Valoración de Fe (III) con EDTA valorado. La señal de reducción del complejo aumenta conforme se adiciona el ligante hasta llegar a ser constante.

Tabla 8. Datos de las rectas de valoración de Fe (III)

	Recta antes del punto de equivalencia	Recta después del punto de equivalencia
Pendiente m (nA/μmol)	214.07	$1.2322 \times 10^{-13}$
Ordenada al origen b (nA)	2.2857	1223.7

Utilizando las líneas de tendencia es posible calcular la cantidad de EDTA en el punto final de valoración al igualar ambas rectas.

$$214.07x + 2.2857 = 1.2322 \times 10^{-13}x + 1223.7$$

$$EDTA_{punto\ equivalencia} = \left( \frac{1223.7 - 2.2857}{214.07 - 1.2322 \times 10^{-13}} \right) = 5.70 \mu mol$$

Con este dato, junto con el volumen de catión agregado, es posible determinar la concentración del Fe (III).

$$C_{Fe(III)} = 5.70 \mu mol_{EDTA} \left( \frac{1 \mu mol_{Fe(III)}}{1 \mu mol_{EDTA}} \right) \left( \frac{1}{500 \mu L} \right) = (1.141 \pm 0.064) \times 10^{-2} \frac{mol}{L}_{95\%}$$

Puesto que fueron pesados 0.0320 g de Fe<sup>o</sup>, se tiene la siguiente concentración teórica

$$C_{Fe(III)teórica} = \left( \frac{0.0320 g}{55.84 \frac{g}{mol}} \right) \left( \frac{1}{0.05 L} \right) = (1.1461 \pm 0.0038) \times 10^{-2} \frac{mol}{L}_{95\%}$$

Por lo cual se tiene la siguiente pureza

$$\% Pureza = \frac{1.141 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}}{1.1461 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}} \times 100\% = (99.555 \pm 0.064) \%_{95\%}$$

El reactivo utilizado presenta una alta pureza (99.555%), mayor a la mínima usual en un reactivo grado Q. P.; por ello, este reactivo puede seguirse utilizando en los experimentos del presente trabajo.

### 6.1.3 Valoración de Ni(II) con EDTA previamente valorado

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KSCN 1 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 5 adiciones de 100.0  $\mu\text{L}$  de Ni (II) (a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , Química Barsa S. de R.L., Q.P.) de concentración calculada 0.01 mol/L y posteriormente se hicieron 10 adiciones de 10.0  $\mu\text{L}$  de EDTA de concentración valorada  $9.64 \times 10^{-2}$  mol/L.

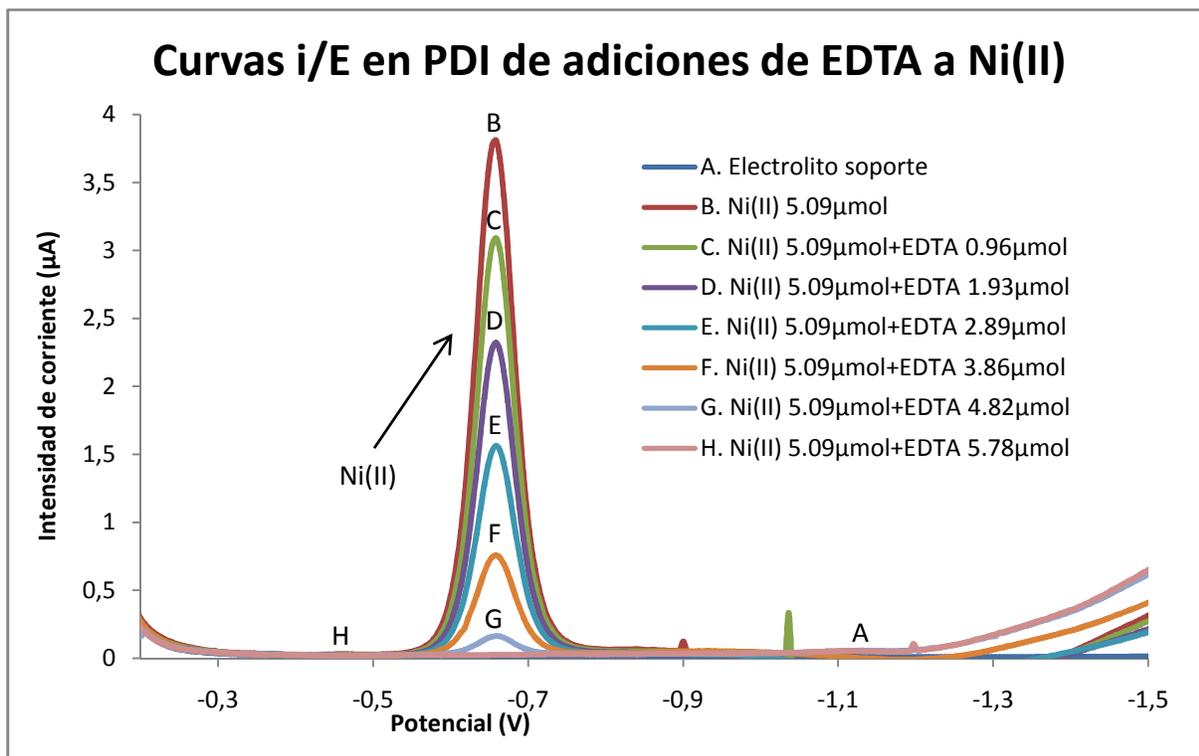


Figura 16. Valoración de Ni (II) con EDTA. Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.8 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: KSCN 1 mol/L; pH inicial: 8.

EDTA agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0	3755.2
0.96412518	3035.2
1.92825036	2285.2
2.89237553	1515.2
3.85650071	722.2
4.82062589	126.2
5.78475107	10.1
6.74887624	10.4
7.71300142	9.6
8.6771266	10.1
9.64125178	9.6

Tabla 9. Resultados obtenidos para la valoración de Ni (III) con EDTA valorado  $9.641 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción del catión a un potencial de -0.659 V.

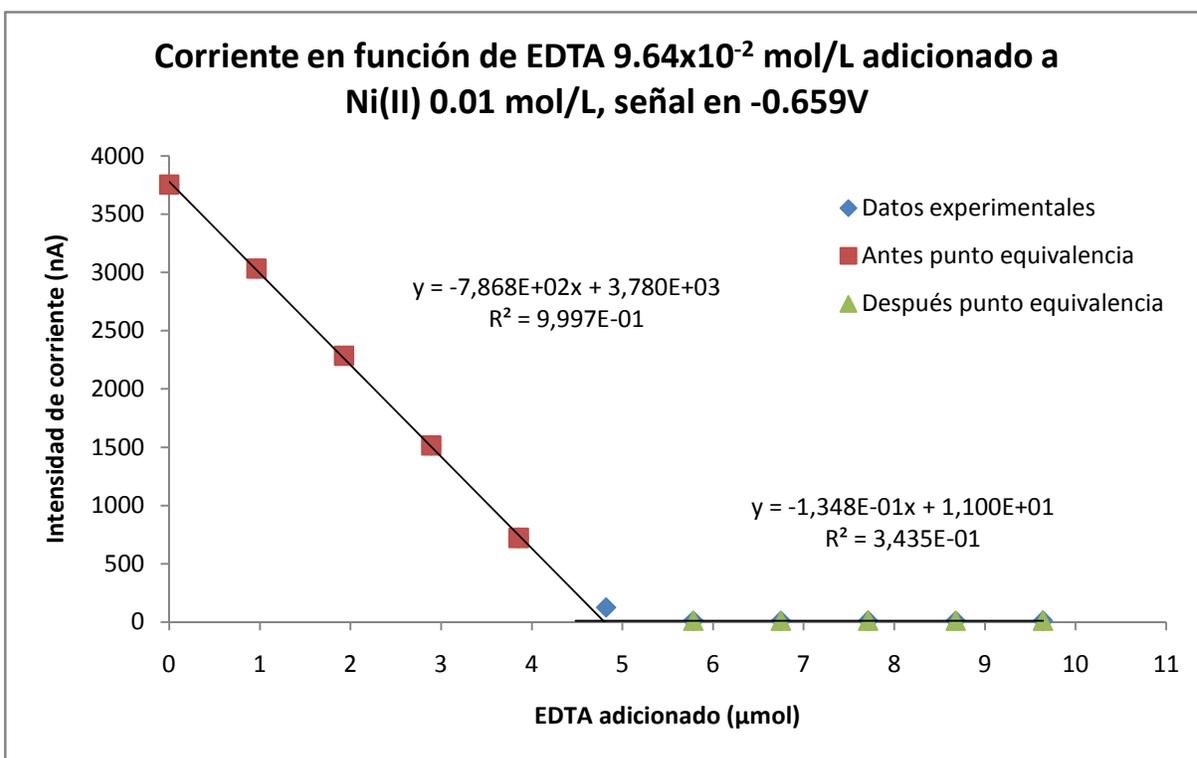


Figura 17. Valoración de Ni (II) con EDTA valorado. La señal de reducción del catión disminuye conforme se adiciona el ligante hasta llegar a ser constante.

Tabla 10. Datos de las rectas de valoración de Ni (II)

	Recta antes del punto de equivalencia	Recta después del punto de equivalencia
Pendiente m (nA/μmol)	-786.83	-0.1348
Ordenada al origen b (nA)	3779.8	11.0

Utilizando las líneas de tendencia es posible calcular la cantidad de EDTA en el punto final de valoración al igualar ambas rectas.

$$-786.83x + 3779.8 = -0.1348x + 11$$

$$EDTA_{punto\ equivalencia} = \left( \frac{11 - 3779.8}{-786.83 + 0.1348} \right) = 4.79 \mu mol$$

Con este dato, junto con el volumen de catión agregado, es posible determinar la concentración del Ni (II).

$$C_{Ni(II)} = 4.79 \mu mol_{EDTA} \left( \frac{1 \mu mol_{Ni(II)}}{1 \mu mol_{EDTA}} \right) \left( \frac{1}{500 \mu L} \right) = (9.58 \pm 0.68) \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \text{ }_{95\%}$$

Puesto que fueron pesados 0.1480 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se tiene la siguiente concentración teórica

$$C_{Ni(II)teórica} = \left( \frac{0.1480 g}{290.8 \frac{g}{mol}} \right) \left( \frac{1}{0.05 L} \right) = (1.0179 \pm 0.0010) \times 10^{-2} \frac{mol}{L} \text{ }_{95\%}$$

Por lo cual se tiene la siguiente pureza

$$\% \text{ Pureza} = \frac{9.58 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}}{1.0179 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}} \times 100\% = (94.115 \pm 0.068) \%_{95\%}$$

El reactivo utilizado presenta una pureza (94.115%) óptima para un reactivo grado Q. P.

### 6.1.4 Valoración de Co (II) con EDTA previamente valorado

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KSCN 1 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 5 adiciones de 100.0  $\mu\text{L}$  de Co (II) ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Mallinckrodt, R. A.) de concentración calculada 0.01 mol/L y posteriormente se hicieron 8 adiciones de 10.0  $\mu\text{L}$  y 2 de 20.0  $\mu\text{L}$  de EDTA de concentración valorada  $9.64 \times 10^{-2}$  mol/L.

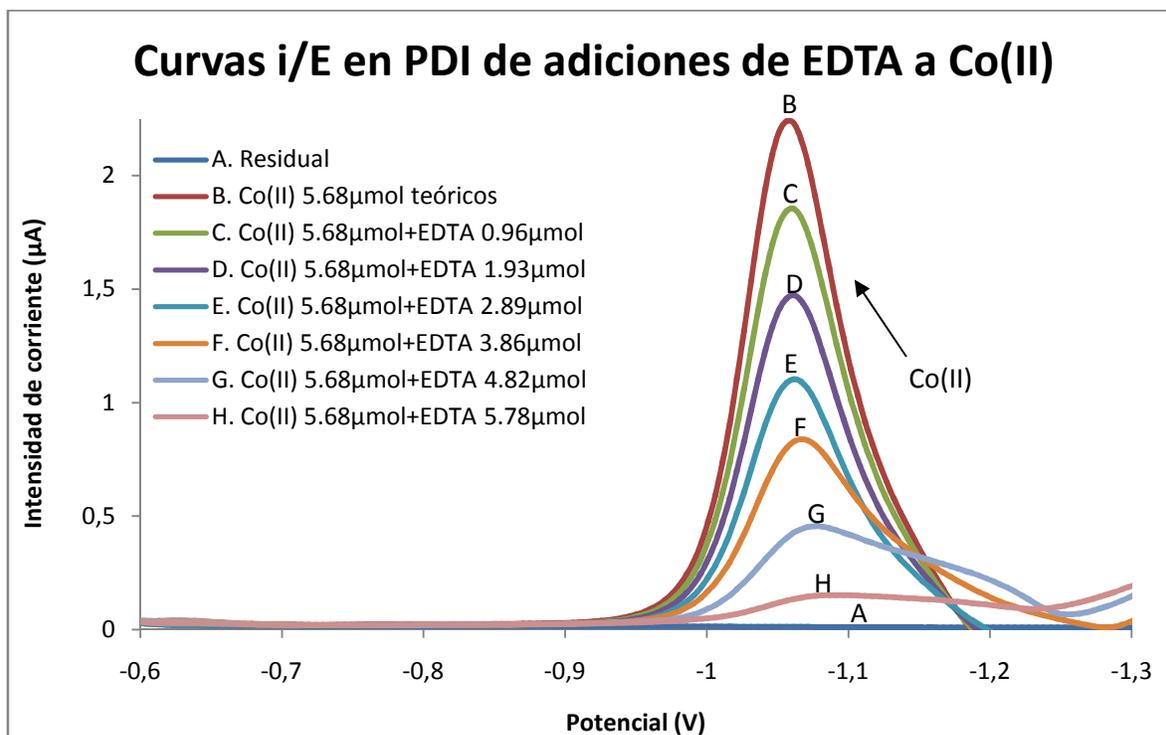


Figura 18. Valoración de Co (II) con EDTA (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.8 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: KSCN 1 mol/L; pH inicial: 8.

EDTA agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0	2198
0.96412518	1818
1.92825036	1438
2.89237553	1068
3.85650071	806
4.82062589	418
5.78475107	107
6.74887624	60.6
7.71300142	29.6
9.64125178	30.5
11.5695021	34

Tabla 11. Resultados obtenidos para la valoración de Co (II) con EDTA valorado  $9.64 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción del catión a un potencial de -1.06 V.

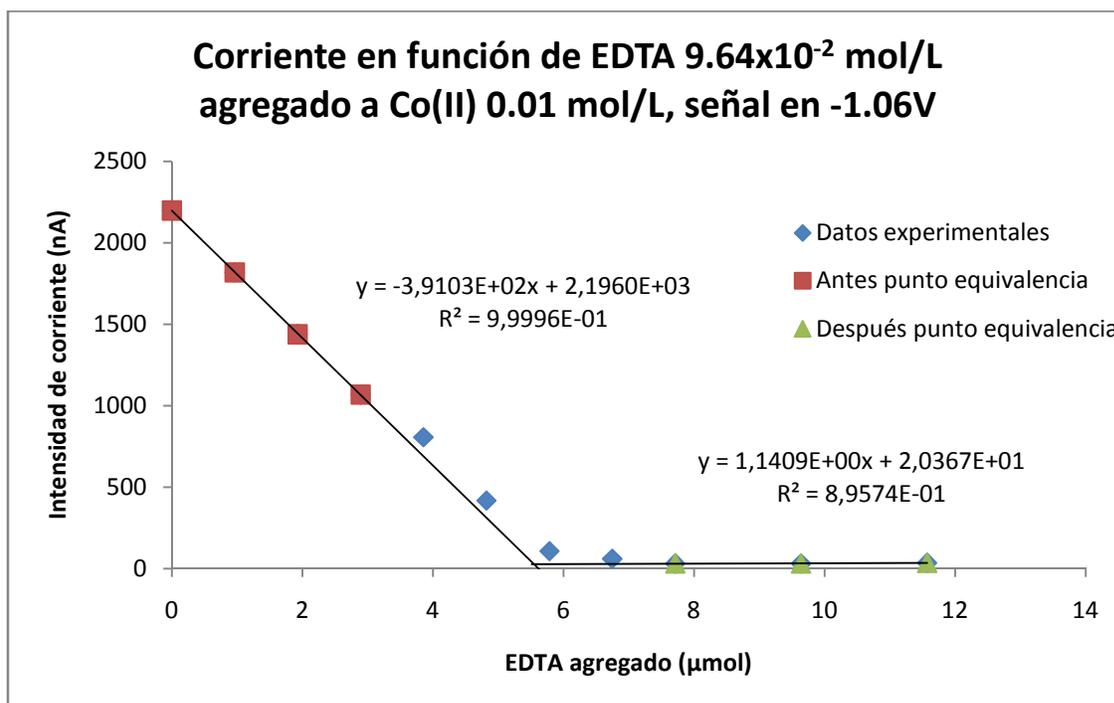


Figura 19. Valoración de Co (II) con EDTA valorado. La señal de reducción del catión disminuye conforme se adiciona el ligante hasta llegar a ser constante.

Tabla 12. Datos de las rectas de valoración de Co (II).

	Recta antes del punto de equivalencia	Recta después del punto de equivalencia
Pendiente m (nA/μmol)	-391.03	1.1409
Ordenada al origen b (nA)	2196	20.357

Utilizando las líneas de tendencia es posible calcular la cantidad de EDTA en el punto final de valoración al igualar ambas rectas.

$$-391.03x + 2196 = 1.1409x + 20.357$$

$$EDTA_{punto\ equivalencia} = \left( \frac{20.357 - 2196}{-391.03 - 1.1409} \right) = 5.55 \mu mol$$

Con este dato, junto con el volumen de catión agregado, es posible determinar la concentración del Co (II).

$$C_{Co(II)} = 5.55 \mu mol_{EDTA} \left( \frac{1 \mu mol_{Co(II)}}{1 \mu mol_{EDTA}} \right) \left( \frac{1}{500 \mu L} \right) = (1.110 \pm 0.019) \times 10^{-2} \frac{mol}{L} \text{ }_{95\%}$$

Puesto que fueron pesados 0.1598 g de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ , se tiene la siguiente concentración teórica

$$C_{Co(II)teórica} = \left( \frac{0.1598 \text{ g}}{281.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left( \frac{1}{0.05 \text{ L}} \right) = (1.137 \pm 0.011) \times 10^{-2} \frac{mol}{L} \text{ }_{95\%}$$

Por lo cual se tiene la siguiente pureza

$$\% \text{ Pureza} = \frac{1.110 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}}{1.137 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}} \times 100\% = (97.6 \pm 1.9)\%_{95\%}$$

El reactivo utilizado presenta una pureza menor (97.6%) de la que se podría esperar de un reactivo grado R. A.

### 6.1.5 Valoración de DMG con Co (II) previamente valorado

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KF 1 mol/L y se midió la corriente residual.

Se hicieron 3 adiciones de 20.0  $\mu\text{L}$  de DMG de concentración calculada  $4.31 \times 10^{-2}$  mol/L; después se hicieron adiciones de Co (II) valorado  $1.11 \times 10^{-2}$  mol/L hasta 250  $\mu\text{L}$ .

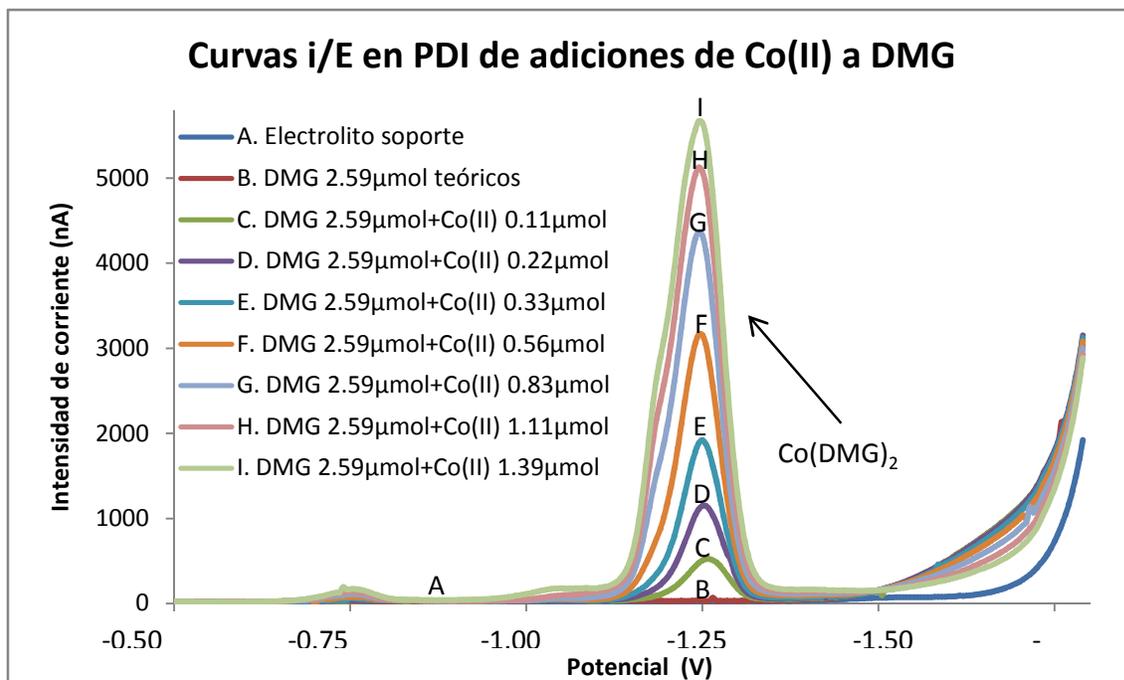


Figura 20. Valoración de DMG con Co (II) (polarograma recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.1 V, potencial final: -1.8 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.1 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: KF 1 mol/L.

Volumen de Co(II) agregado ( $\mu\text{L}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0	0
10	453,4
20	1071,4
30	1841,4
50	3071,4
75	4251,4
100	5011,4
125	5541,4
150	5851,4
175	5891,4
200	5951,4
225	5871,4
250	5791,4

Tabla 13. Resultados obtenidos para la valoración de DMG con Co (II) valorado  $1.11 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción del complejo a un potencial de -1.25 V.

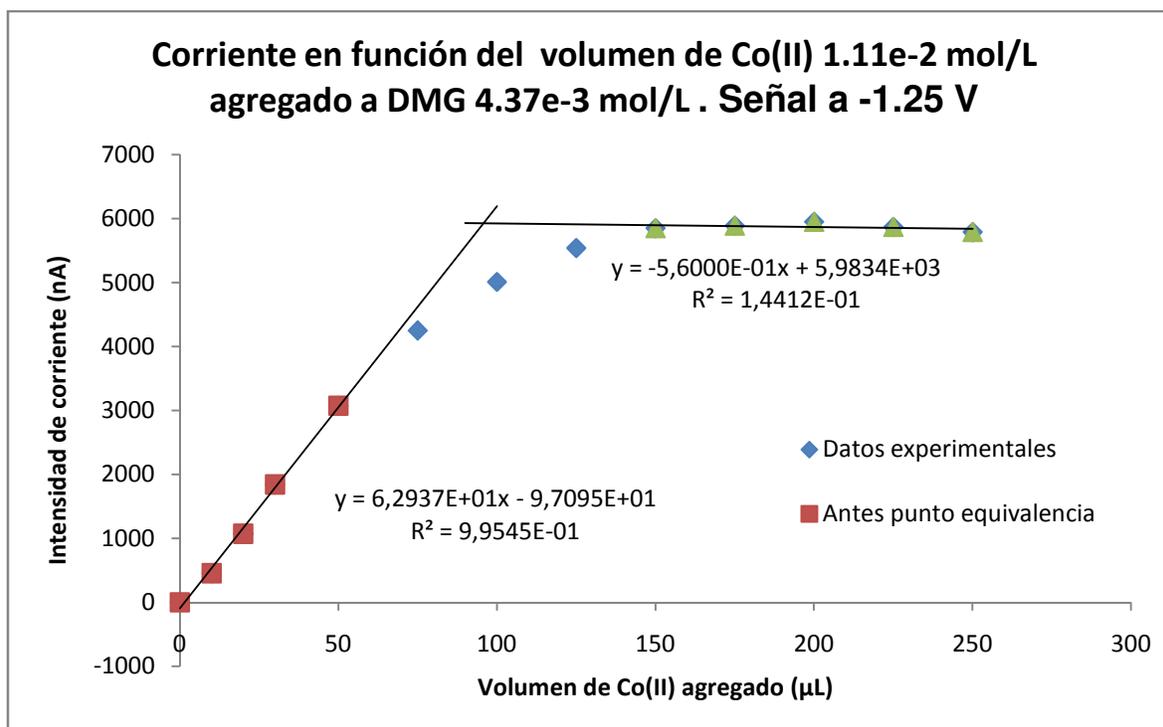


Figura 21. Valoración de DMG con Co (II) valorado. La señal de reducción del complejo aumenta conforme se adiciona el catión hasta llegar a ser constante.

Tabla 14. Datos de las rectas de valoración de DMG

	Recta antes del punto de equivalencia	Recta después del punto de equivalencia
m (nA/μmol)	62.937	-0.56
b (nA)	-97.095	5983.4

Utilizando las líneas de tendencia es posible calcular la cantidad de Co (II) en el punto final de valoración al igualar ambas rectas.

$$62.937x - 0.56 = -97.095x + 5983.4$$

$$V_{Co(II) \text{ punto equivalencia}} = \left( \frac{5983.4 + 97.095}{62.937 + 0.56} \right) = 95.75 \mu L$$

Con este dato, junto con la cantidad de catión agregado, es posible determinar la concentración de la DMG, con estequiometria  $ML_2$ .

$$C_{DMG} = 95.75 \mu L_{Co(II)} \left( \frac{1.11 \times 10^{-2} \text{ mol}_{Co(II)}}{10^6 \mu L} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{DMG}}{1 \text{ mol}_{Co(II)}} \right) \left( \frac{1}{60 \times 10^{-6} \mu L} \right)$$

$$= (3.54 \pm 0.13) \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L}$$

Puesto que fueron pesados 0.5007 g de DMG, se tiene la siguiente concentración teórica

$$C_{DMG \text{ teórica}} = \left( \frac{0.5007 \text{ g}}{116.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left( \frac{1}{0.1 \text{ L}} \right) = (4.3119 \pm 0.0036) \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L} \text{ 95\%}$$

Por lo cual se tiene la siguiente pureza

$$\% \text{ Pureza} = \frac{3.5428 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L}}{4.3119 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L}} \times 100\% = (82.16 \pm 0.13) \%$$

El reactivo utilizado presenta una baja pureza, aun para lo que se podría esperar de un reactivo Q. P.. Sin embargo, se trata de un compuesto orgánico que no es R. A.; generalmente se prepara una disolución etanólica de DMG al 1% y las

cuantificaciones de Ni (II) ó Pd (II) se hacen por secado y pesado de los complejos, es decir, ni se suele emplear DMG de alta pureza ni estandarizar sus disoluciones.

## 6.2 **Curvas de calibración**

Para realizar las curvas de calibración se añadieron cantidades conocidas de los cationes a los diferentes medios (en el caso de Co(II), también DMG) y se midió la corriente obtenida. Para evaluar las curvas de calibración se tomaron en cuenta los siguientes parámetros: tener un intervalo de trabajo que incluya las concentraciones que se emplearán para la meteorita sintética (MS); que éste sea lineal, lo cual se evaluará mediante el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que debe ser lo más cercano posible a 1; tener un LDD lo más bajo posible, del orden de ppm, para lograr detectar las trazas metálicas de nuestro interés.

### 6.2.1 Curva de calibración para Fe (III)

Se agregó a la celda 20.0 mL de HAc/NaAc 1 mol/L de cada uno y se trazó la residual. Se realizaron adiciones de Fe (III)  $1.141 \times 10^{-2}$  mol/L hasta 1950  $\mu\text{L}$ .

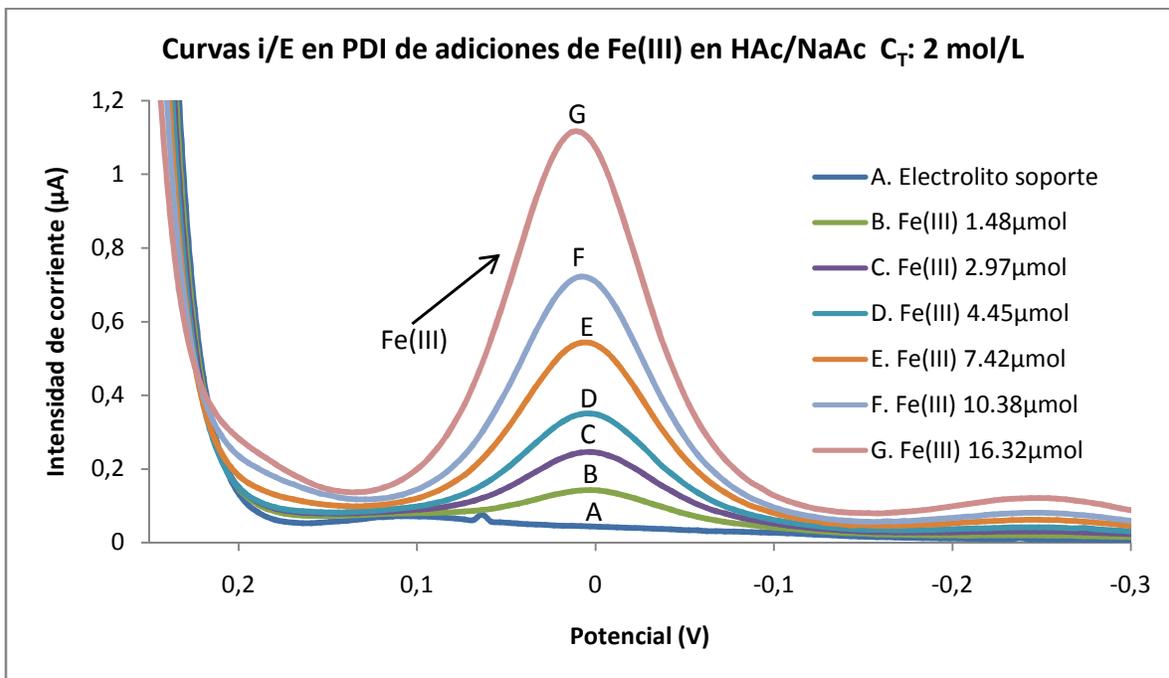


Figura 22. Polarogramas para la curva de calibración de Fe (III) (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L; pH inicial: 4.

Concentración Fe (III) ( $\mu\text{mol/L}$ )	Corriente experimental ( $i_e$ ) (nA)
0.00	0
36.97	45.9
73.69	96.8
146.44	200.8
218.27	304.8
359.20	497.8
496.62	676.8
761.47	1064.8
1013.76	1464.8

Tabla 15. Resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración. Corriente medida para la reducción de Fe (III) a un potencial de 13.1mV.

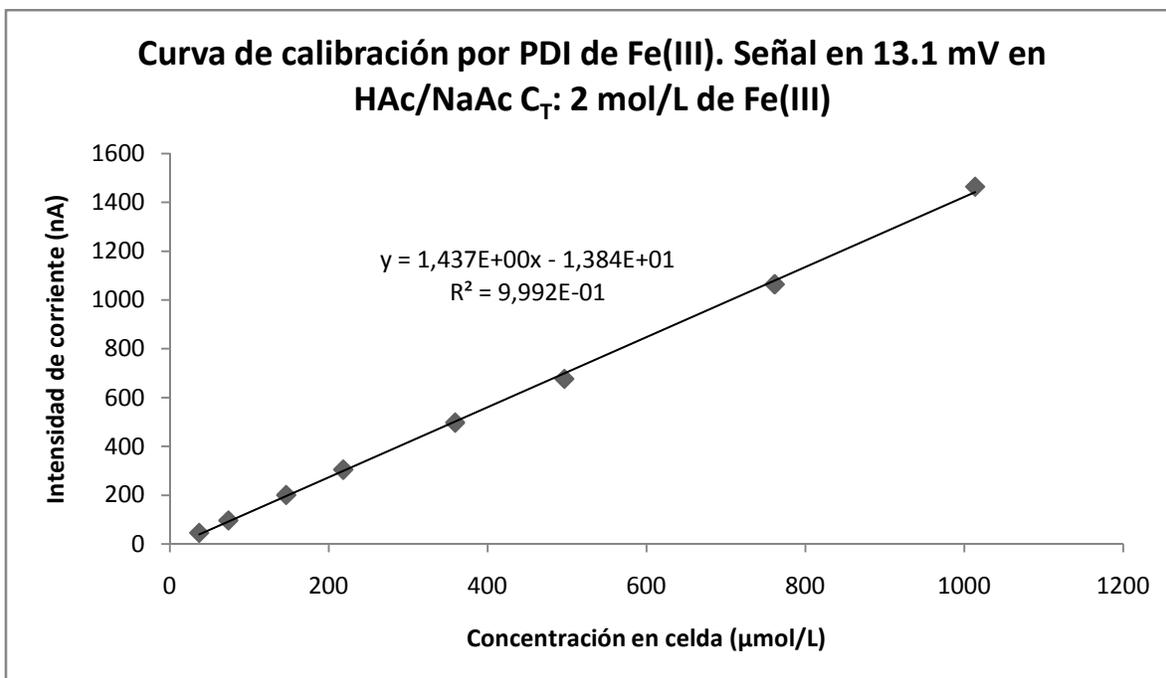


Figura 23. La curva de calibración presenta puntos que muestran la misma tendencia lineal en todo el intervalo utilizado.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) nos muestra que la tendencia es lineal, puesto que su valor de 0.999 es muy próximo a la unidad, con lo cual es posible utilizar esta señal para la determinación de la concentración de Fe (III).

A partir de la curva de calibración obtenemos la ecuación de la recta correspondiente a la regresión lineal de los puntos graficados.

Para el cálculo del límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LDC) es necesario evaluar la corriente calculada ( $i_c$ ), así como obtener la desviación estándar de la recta ( $s_{i/c}$ ).

Se utilizaron las siguientes ecuaciones (Guerash, 2014):

$$i_c = m(C_{Fe(III)}) + b \quad \text{Ecuación 2}$$

$$s_{i/c} = \sqrt{\frac{\sum(i_e - i_c)^2}{n-2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$i_c$ : intensidad de corriente calculada

$s_{i/c}$ : desviación estándar de la recta

$m$ : pendiente de la recta

$i_e$ : intensidad de corriente experimental

$b$ : ordenada al origen de la recta

$n$ : número de datos experimentales

Tabla 16. Valores para el cálculo del LDD y LDC, con  $n$  igual a 8

Concentración Fe (III) ( $\mu\text{mol/L}$ )	$i_e$ (nA)	$i_c$ (nA)	$(i_e - i_c)^2$	$s_{i/c}$
36.97	45.9	39.27	43.95	15.16
73.69	96.8	92.04	22.64	
146.44	200.8	196.57	17.91	
218.27	304.8	299.76	25.40	
359.20	497.8	502.25	19.79	
496.62	676.8	699.70	524.46	
761.47	1064.8	1080.23	238.17	
1013.76	1464.8	1442.73	486.89	

Para el cálculo del LDD y LDC se utilizaron las siguientes ecuaciones (Guerash, 2014):

$$LDD = \frac{3s_{i/c}}{m} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$LDD = \frac{3(15.16)}{1.4368} = 31.65 \mu\text{mol/L}$$

$$LDC = \frac{10s_{i/c}}{m} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$LDC = \frac{10(15.16)}{1.4368} = 105.51 \mu\text{mol/L}$$

Límite de detección para Fe (III) (LDD)		Límite de cuantificación para Fe (III) (LDC)	
mol/L	ppm	mol/L	ppm
<b><math>3.17 \times 10^{-5}</math></b>	<b>1.77</b>	<b><math>1.06 \times 10^{-4}</math></b>	<b>5.89</b>

Tabla 17. Límites obtenidos para la determinación de Fe (III) en HAc/NaAc 1 mol/L cada uno.

Si bien los límites de detección y de cuantificación son relativamente altos, son aceptables para la determinación del contenido de Fe presente en las muestras a analizar, ya que este metal es el mayoritario (cerca del 90%).

### 6.2.2 Curvas de calibración para Ni (II)

Se realizaron las curvas de calibración tanto en HAc/NaAc como en  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ .

Para la primera curva de calibración se agregó a la celda 10.0 mL de HAc/NaAc  $C_T: 2\text{ mol/L}$  y se midió la corriente residual. Para elaborar la curva de calibración se hicieron adiciones de Ni (II)  $9.581 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  hasta 972  $\mu\text{L}$ .

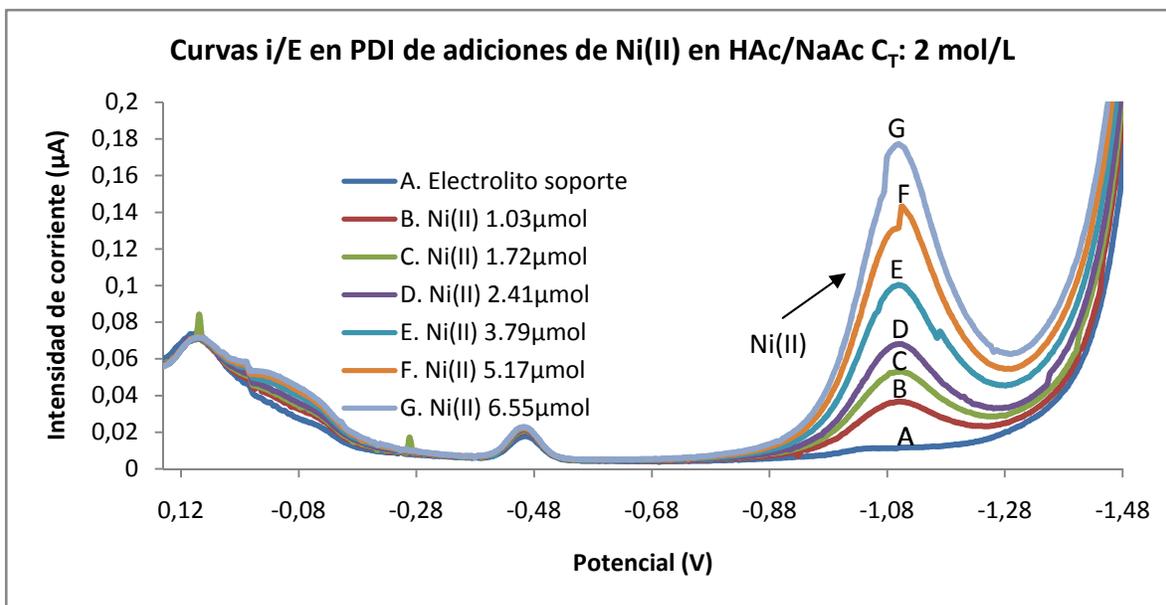


Figura 24. Polarogramas para la curva de calibración de Ni (II). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc 1 mol/L cada uno; pH inicial: 4.

Concentración Ni(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	Intensidad de corriente ( $i_e$ ) (nA)
0.00	0
8.62	0.3
17.22	4.6
34.37	12.5
51.46	21
85.46	41.7
119.22	56.7
186.03	88.6
251.90	124.6
316.85	158.6
444.07	226.6

Tabla 18. Resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración. Corriente medida para la reducción de Ni(II) a un potencial de -1.1 V.

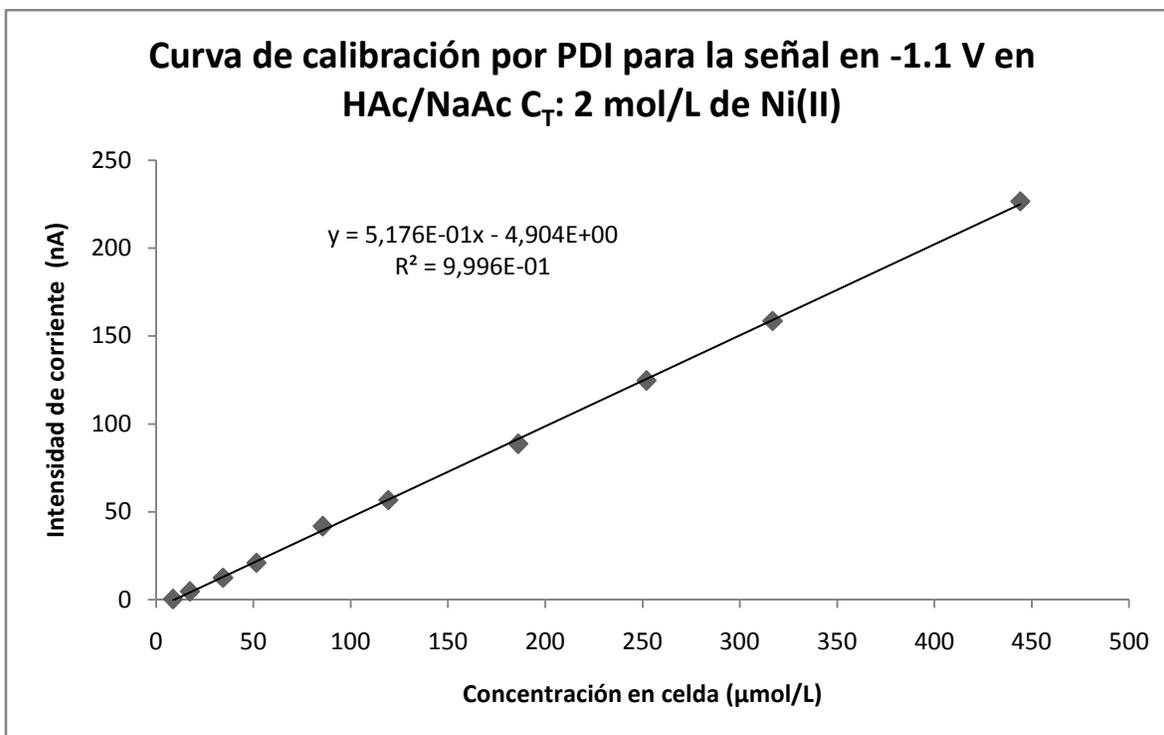


Figura 25. La curva de calibración presenta puntos que muestran la misma tendencia lineal en todo el intervalo utilizado.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) apoya la consideración de que la tendencia es lineal, puesto que su valor de 0.999 es muy próximo a la unidad, con lo cual es posible utilizar esta señal para la determinación de la concentración de Ni (II).

A partir de la curva de calibración obtenemos la ecuación de la recta correspondiente a la regresión lineal de los puntos graficados.

Para el cálculo del límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LDC) es necesario evaluar la corriente calculada ( $i_c$ ), así como obtener la desviación estándar de la recta ( $s_{i/c}$ ) por medio de las ecuaciones 2 y 3.

Tabla 19. Valores para el cálculo del LDD y LDC, con n igual a 10

Concentración Ni(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	$i_e(\text{nA})$	$i_c(\text{nA})$	$(i_e - i_c)^2$	$S_{i/c}$
8.62	0.3	-0.44	0.55	1.53
17.22	4.6	4.01	0.35	
34.37	12.5	12.89	0.15	
51.46	21	21.73	0.54	
85.46	41.7	39.33	5.61	
119.22	56.7	56.80	0.01	
186.03	88.6	91.38	7.73	
251.90	124.6	125.47	0.76	
316.85	158.6	159.09	0.24	
444.07	226.6	224.94	2.76	

Para el cálculo del LDD y LDC se utilizaron las ecuaciones 4 y 5.

Límite de detección para Ni (II) (LDD)		Límite de cuantificación para Ni (II) (LDC)	
mol/L	ppb	mol/L	ppm
<b><math>8.86 \times 10^{-6}</math></b>	<b>520</b>	<b><math>2.95 \times 10^{-5}</math></b>	<b>1.73</b>

Tabla 20. Límites para la determinación para Ni (II) en el medio HAc/NaAc 1 mol/L cada uno.

Para la segunda curva de calibración se agregó a la celda 20.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron adiciones de una disolución de Ni (II)  $9.581 \times 10^{-3}$  mol/L hasta 1910  $\mu\text{L}$ .

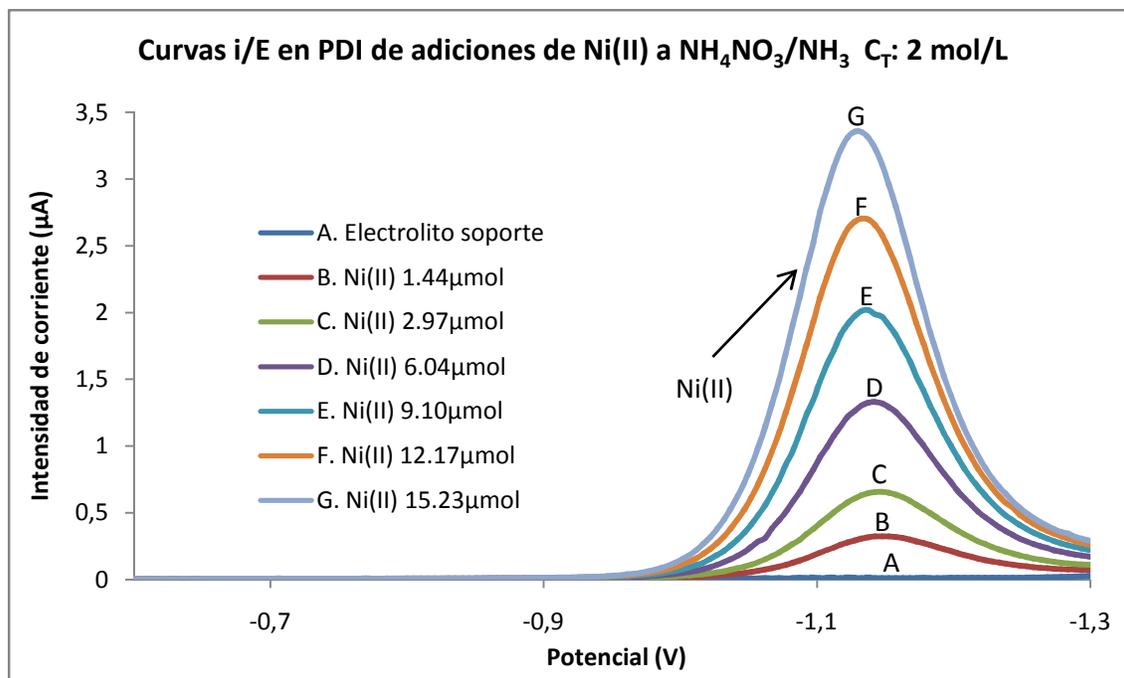


Figura 26. Polarogramas para la curva de calibración de Ni (II). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.05 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L; pH inicial: 9.

Tabla 21. Resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración. Corriente medida para la reducción de Ni(II) a un potencial de -1.13 V

Concentración Ni(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	Intensidad de corriente ( $i_e$ ) (nA)
0.00	0
4.79	26
14.35	68.6
33.42	148.3
71.33	311.3
146.24	644.3
292.60	1317.3
434.48	2007.3
572.09	2687.3
705.62	3347.3
835.25	4037.3

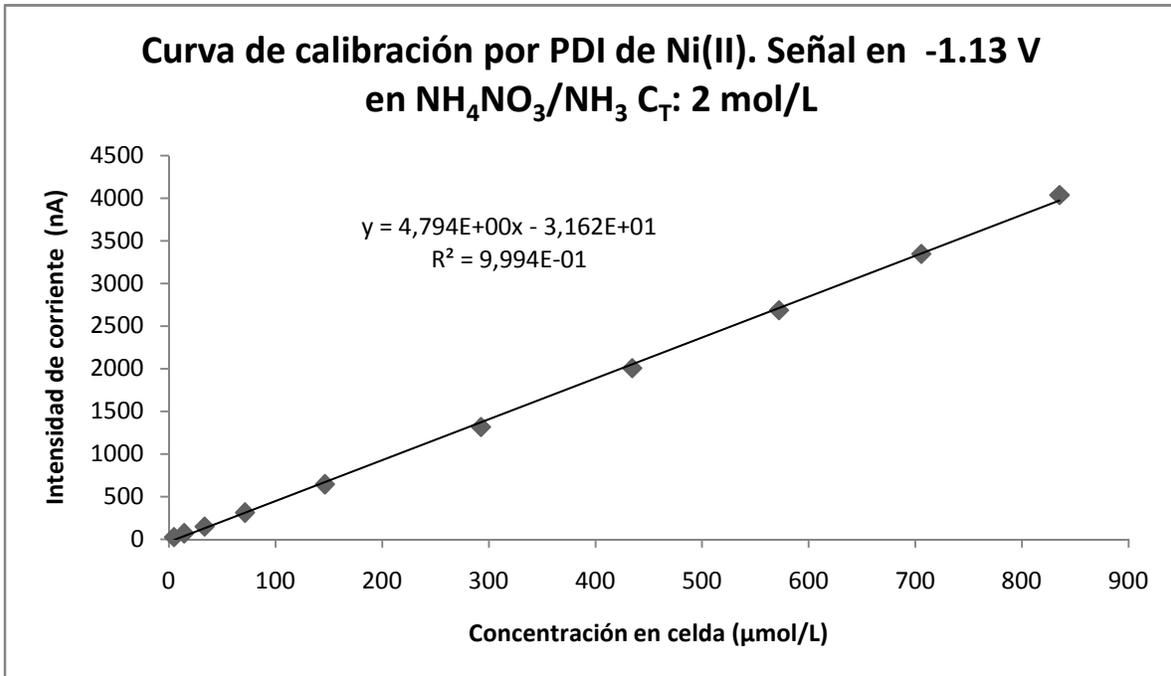


Figura 27. La curva de calibración presenta puntos que muestran la misma tendencia lineal en todo el intervalo utilizado.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) apoya la consideración de que la tendencia es lineal, puesto que su valor de 0.999 es muy próximo a la unidad, con lo cual es posible utilizar esta señal para la determinación de la concentración de Ni (II).

A partir de la curva de calibración obtenemos la ecuación de la recta correspondiente a la regresión lineal de los puntos graficados.

Para el cálculo del límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LDC) es necesario evaluar la corriente calculada ( $i_c$ ), así como obtener la desviación estándar de la recta ( $s_{i/c}$ ) por medio de las ecuaciones 2 y 3.

Tabla 22. Valores para el cálculo del LDD y LDC, con n igual a 10

Concentración Ni(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	$i_e$ (nA)	$i_c$ (nA)	$(i_e - i_c)^2$	$S_{i/c}$
4.79	26	-8.66	1201.53	40.00
14.35	68.6	37.18	987.09	
33.42	148.3	128.60	388.17	
71.33	311.3	310.34	0.92	
146.24	644.3	669.53	636.69	
292.60	1317.3	1371.20	2905.30	
434.48	2007.3	2051.43	1947.78	
572.09	2687.3	2711.20	571.15	
705.62	3347.3	3351.41	16.86	
835.25	4037.3	3972.91	4145.70	

Para el cálculo del LDD y LDC se utilizaron las ecuaciones 4 y 5.

Límite de detección para Ni (II) (LDD)		Límite de cuantificación para Ni (II) (LDC)	
mol/L	ppm	mol/L	ppm
<b><math>2.50 \times 10^{-5}</math></b>	<b>1.47</b>	<b><math>8.34 \times 10^{-5}</math></b>	<b>4.90</b>

Tabla 23. Límites para la determinación de Ni (II) en el medio  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L cada uno.

Al comparar los límites tanto de detección como de cuantificación en los medios de HAc/NaAc y  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  se hace evidente que el primero tiene una ventaja sobre el segundo debido a que presenta valores más bajos que permitirían el análisis de cantidades bajas de Ni (II). Sin embargo, este metal es el segundo componente mayoritario (por debajo del 10%), por lo que en ambos medios sería posible su cuantificación.

### 6.2.3 Curva de calibración para Co (II)

Se agregaron a la celda 20.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 4 adiciones de DMG  $3.648 \times 10^{-3}$  mol/L y posteriormente se hicieron adiciones de 10  $\mu\text{L}$  de Co (II)  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L.

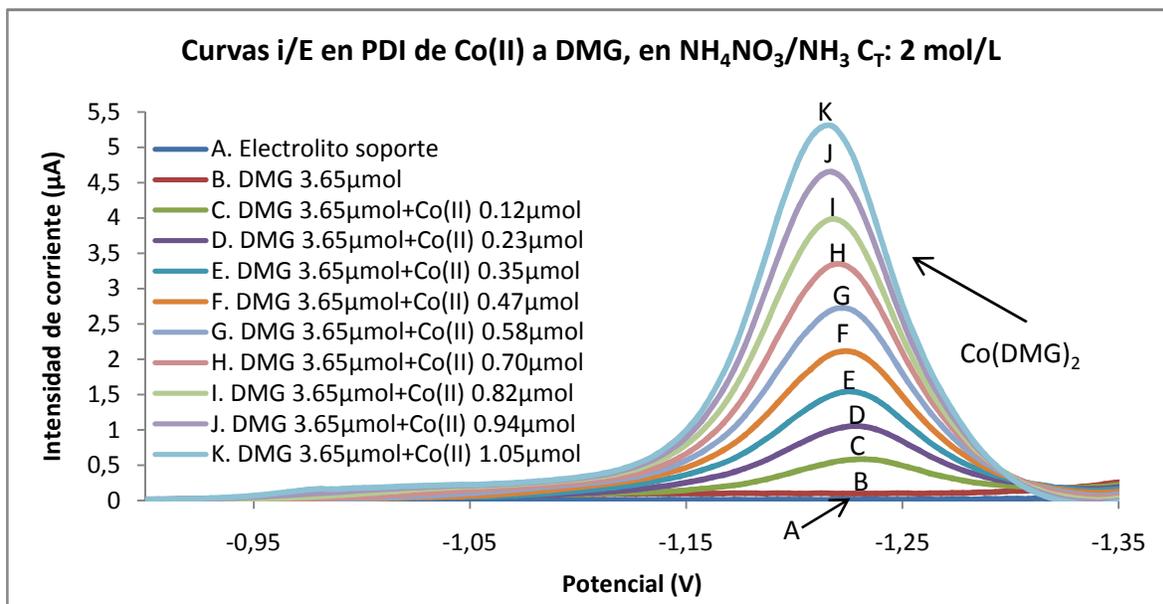


Figura 28. Polarogramas para la curva de calibración de Co (II) (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L cada uno; pH inicial: 8.

Tabla 24. Resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración. Corriente medida para la reducción del complejo a un potencial de -1.2 V.

Concentración de Co(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	Corriente experimental ( $i_e$ ) (nA)
0.00	86.3
5.57	433.3
11.14	917.3
16.70	1416.3
22.25	2016.3
27.80	2656.3
33.35	3296.3
38.89	3966.3
44.42	4646.3

Se obtiene con los resultados anteriores la siguiente gráfica

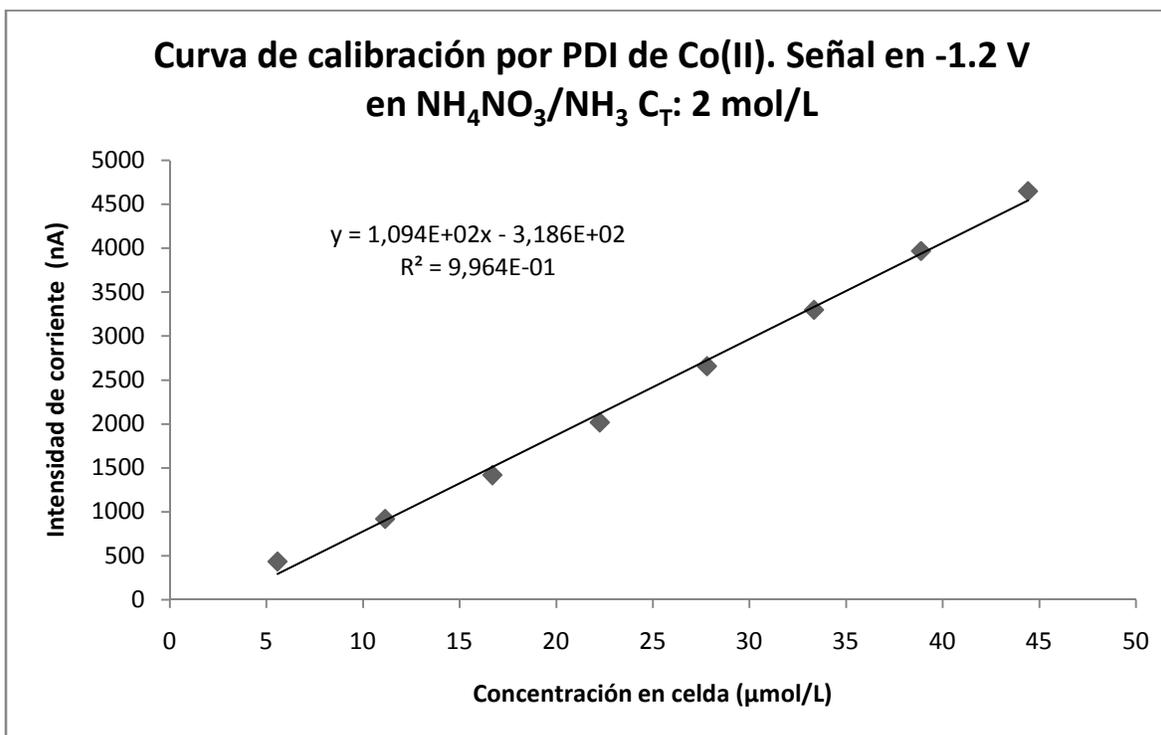


Figura 29. La curva de calibración presenta puntos que muestran la misma tendencia lineal en el intervalo utilizado.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) apoya la consideración de que la tendencia en este intervalo de concentraciones es lineal, con lo cual es posible utilizar esta señal para la determinación de la concentración de Co (II).

A partir de la curva de calibración obtenemos la ecuación de la recta correspondiente a la regresión lineal de los puntos graficados.

Para el cálculo del límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LDC) es necesario evaluar la corriente calculada ( $i_c$ ), así como obtener la desviación estándar de la recta ( $s_{i/c}$ ) por medio de las ecuaciones 2 y 3.

Tabla 25. Valores para el cálculo del LDD y LDC, con n igual a 8

Concentración Co(II) ( $\mu\text{mol/L}$ )	$i_e$ (nA)	$i_c$ (nA)	$(i_e - i_c)^2$	$S_{i/c}$
5.57	433.3	291.0	20248.3	97.0
11.14	917.3	900.1	297.3	
16.70	1416.3	1508.5	8506.5	
22.25	2016.3	2116.4	10025.3	
27.80	2656.3	2723.7	4548.8	
33.35	3296.3	3330.5	1168.7	
38.89	3966.3	3936.7	879.0	
44.42	4646.3	4542.2	10828.1	

Para el cálculo del límite de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) para Co(II) se utilizaron las ecuaciones 4 y 5.

(LDD)		(LDC)	
mol/L	ppb	mol/L	ppb
<b><math>2.66 \times 10^{-6}</math></b>	<b>160</b>	<b><math>8.86 \times 10^{-6}</math></b>	<b>520</b>

Tabla 26. Límites para la determinación de Co (II).

Los límites de detección y cuantificación obtenidos permiten determinar el contenido de Co presente en las muestras a pesar de encontrarse en mucha menor proporción (>2%) que el resto de los metales.

### 6.3 Meteorita sintética

Para asegurar que la metodología es capaz de cuantificar los metales de interés es necesario probarla en condiciones semejantes a los de la muestra. La meteorita sintética utilizada es la mencionada en el procedimiento, con la siguiente composición: Fe (III) 221.12 ppm, Ni (II) 188.41 ppm y Co (II) 12.42 ppm.

La determinación de los cationes se realizó por el método de adiciones patrón, ya que permite la cuantificación de los analitos a pesar de que la matriz sea compleja e imposibilite la preparación de un blanco; este es el caso de las meteoritas reales. Para cuantificar Fe (III) se utilizó el método de adiciones patrón en medio de HAc/NaAc  $C_T:2$  mol/L (pH: 4), mientras que para la determinación de Co (II) se utilizó adiciones patrón con la adición de DMG en medio de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T: 2$  mol/L (pH: 9). Para Ni (II) se ocuparon tanto el medio de HAc/NaAc como el de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ .

### 6.3.1 Estudio de Fe (III) en meteorita sintética

Se agregaron 20.0 mL de HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L y se trazó el polarograma residual. Se hicieron 5 adiciones de 300  $\mu$ L de MS (5.94  $\mu$ mol  $Fe(III)$  añadido), luego se hicieron adiciones de Fe (III)  $9.900 \times 10^{-3}$  mol/L hasta 1500  $\mu$ L.

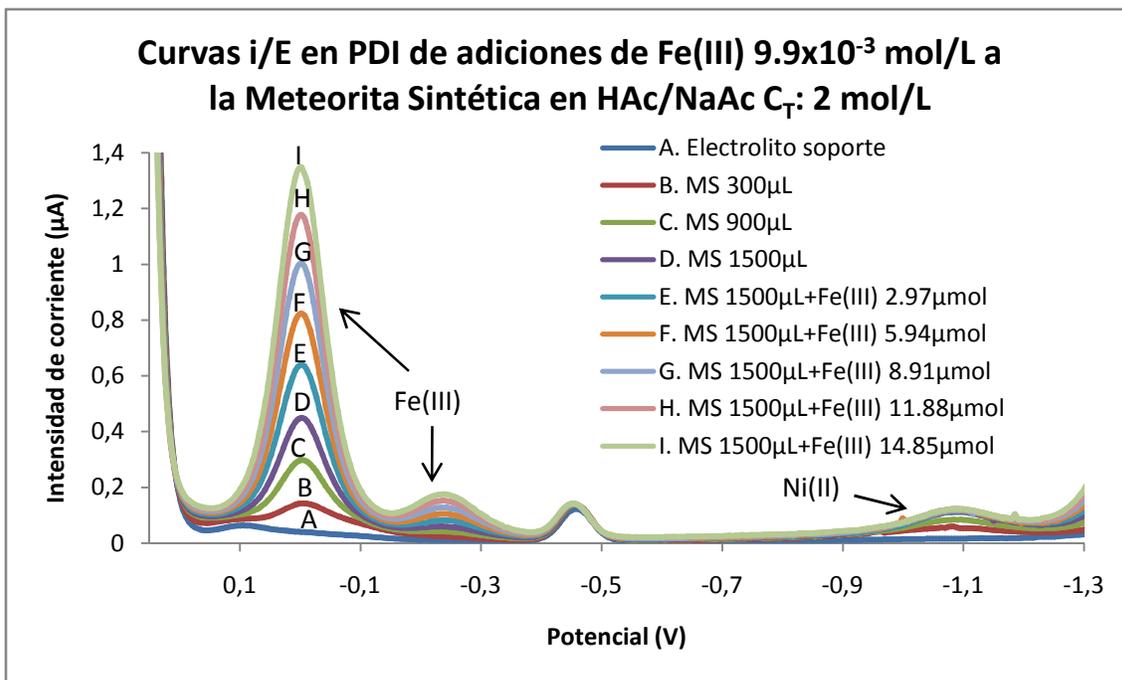


Figura 30. Cuantificación de Fe (III). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc 1 mol/L cada uno; pH inicial: 4.

Fe (III) patrón agregado ( $\mu$ mol)	Intensidad de corriente (nA)
0.00	334
2.97	515
5.94	691
8.91	863
11.88	1031
14.85	1191

Tabla 27. Resultados obtenidos para la determinación de Fe (III) mediante adiciones patrón. Corriente medida para la reducción de Fe (III) a un potencial de 7.01 mV.

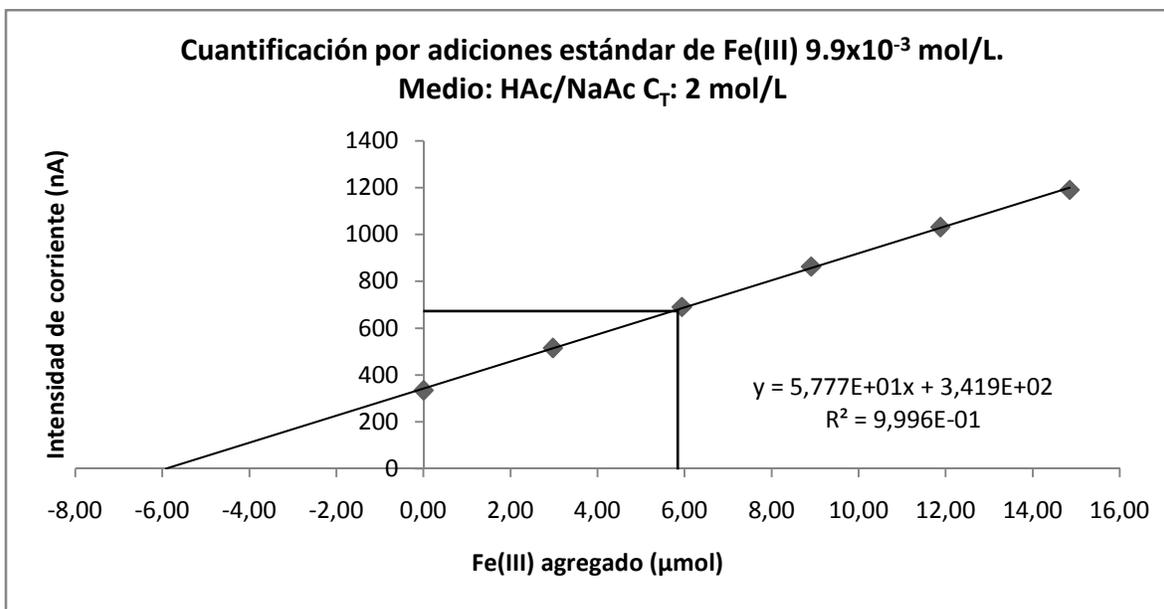


Figura 31. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Fe (III), se obtienen 5.92  $\mu\text{mol}$  por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Fe (III) presente en la MS.

$$i = 57.77(Fe(III)_{agregado}) + 341.9$$

$$\text{si } y = 0, \quad Fe(III)_{MS} = \left| \frac{341.9}{57.77} \right| = (5.92 \pm 0.11) \mu\text{mol}_{95\%}$$

$$\text{si } y = 2b, \quad Fe(III)_{MS} = \left( \frac{683.8 - 341.9}{57.77} \right) = (5.92 \pm 0.11) \mu\text{mol}_{95\%}$$

Al comparar esta cantidad calculada con la cantidad conocida de Fe (III) presente es posible determinar la recuperación.

$$\% \text{ Recuperación}_{Fe(III)} = \left( \frac{5.92 \mu\text{mol}_{calculado}}{5.94 \mu\text{mol}_{MS}} \right) \times 100\% = (99.7 \pm 2.0) \%_{95\%}$$

Esta recuperación muestra que se tiene un error del 0.34 % para la determinación de este catión; sin embargo, está dentro de la incertidumbre del método. La metodología se puede aplicar a las muestras.

### 6.3.2 Estudio de Ni (II) en meteorita sintética

Se realizó el estudio tanto en el medio de HAc/NaAc como en el de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ .

Para el primero se agregaron 20.0 mL de HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L y se trazó el polarograma residual. Se hicieron 5 adiciones de 400  $\mu\text{L}$  de MS (4.04  $\mu\text{mol}_{\text{Ni(II)}}$  añadido), luego se hicieron adiciones de Ni (II)  $1.010 \times 10^{-2}$  mol/L hasta 675  $\mu\text{L}$ .

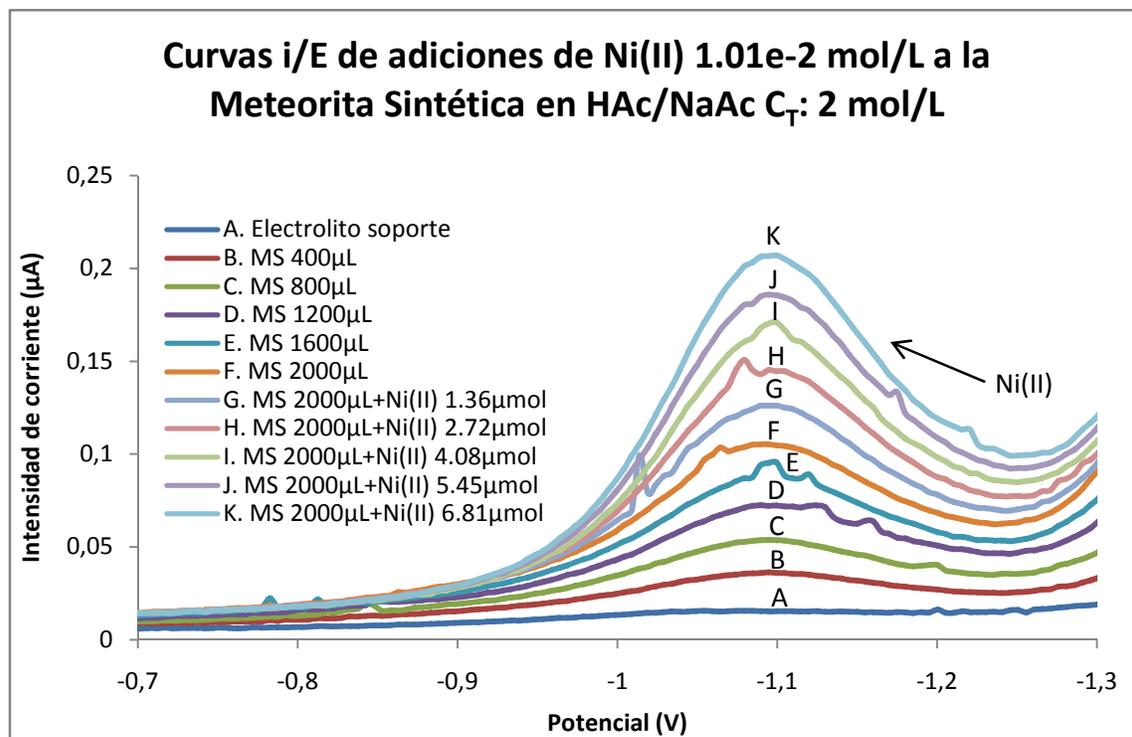


Figura 32. Cuantificación de Ni (II) (polarograma recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L; pH: 4.

Ni(II) patrón agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	43.4
1.36	60
2.72	82.1
4.09	95.6
5.45	106.6
6.81	124.6

Tabla 28. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Ni(II)  $1.010 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción de Ni (II) a un potencial de -1.08V.

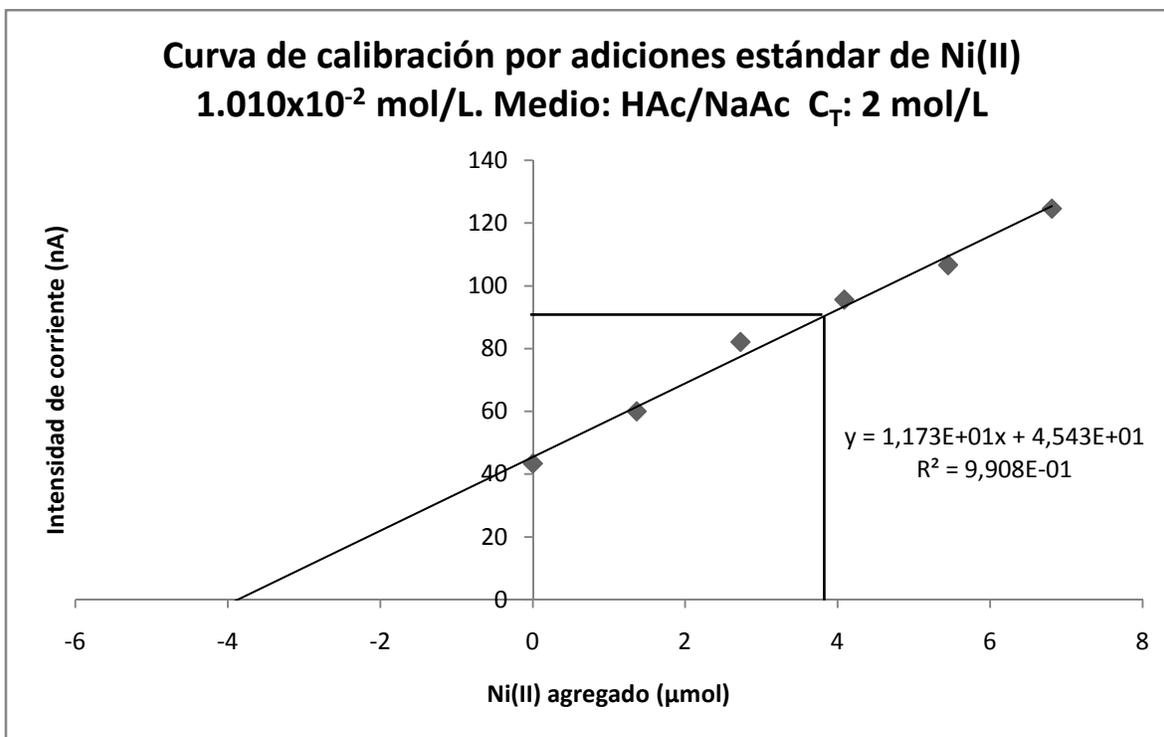


Figura 33. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Ni (II), se obtienen 3.87  $\mu\text{mol}$  por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Ni (II) presente en la MS.

$$i = 11.734(Ni(II)_{\text{agregado}}) + 45.433$$

$$\text{si } y = 0, \quad Ni(II)_{MS} = \left(\frac{45.433}{11.734}\right) = (3.87 \pm 0.27) \mu\text{mol}_{95\%}$$

$$\text{si } y = 2b, \quad Ni(II)_{MS} = \left(\frac{90.866 - 45.433}{11.734}\right) = (3.87 \pm 0.27) \mu\text{mol}_{95\%}$$

Al comparar esta cantidad calculada con la cantidad conocida de Ni (II) presente es posible determinar la recuperación.

$$\% \text{ Recuperación}_{Ni(II)} = \left(\frac{3.87 \mu\text{mol}_{\text{calculado}}}{4.04 \mu\text{mol}_{MS}}\right) \times 100\% = (95.8 \pm 6.8)\%_{95\%}$$

Esta recuperación muestra que se tiene un error del 4.21 % para la determinación de este catión; sin embargo, está dentro de la incertidumbre del método. La metodología se puede aplicar a las muestras.

Para el estudio en el segundo medio se agregaron 20.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3\text{C}_\text{T}$ : 2 mol/L y trazó el polarograma residual. Se hicieron 5 adiciones de 300  $\mu\text{L}$  de MS (2.87  $\mu\text{mol}_{\text{Ni(II)}}$  añadido), luego se hicieron adiciones de Ni (II)  $9.581 \times 10^{-3}$  mol/L hasta 1500  $\mu\text{L}$ .

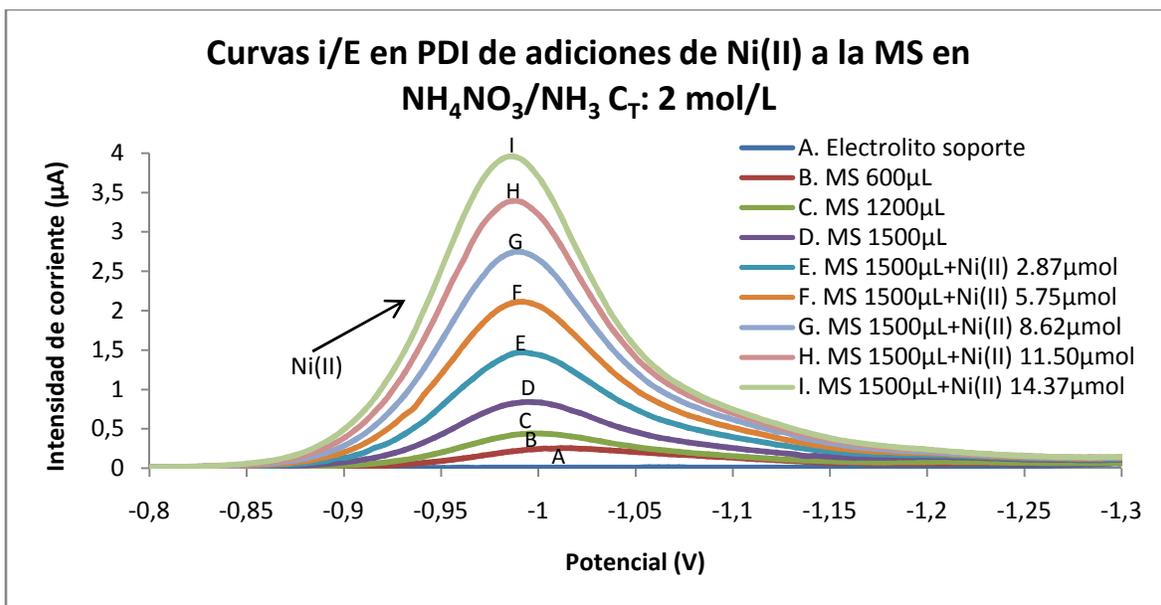


Figura 34. Cuantificación de Ni (II) (polarograma recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L cada uno; pH inicial: 9.

Ni(II) patrón agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	688
2.87	1301
5.75	1924
8.62	2618
11.50	3262
14.37	3820

Tabla 29. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Ni (II)  $9.581 \times 10^{-3}$  mol/L. Corriente medida para la reducción de Ni (II) a un potencial de -1.13 V.

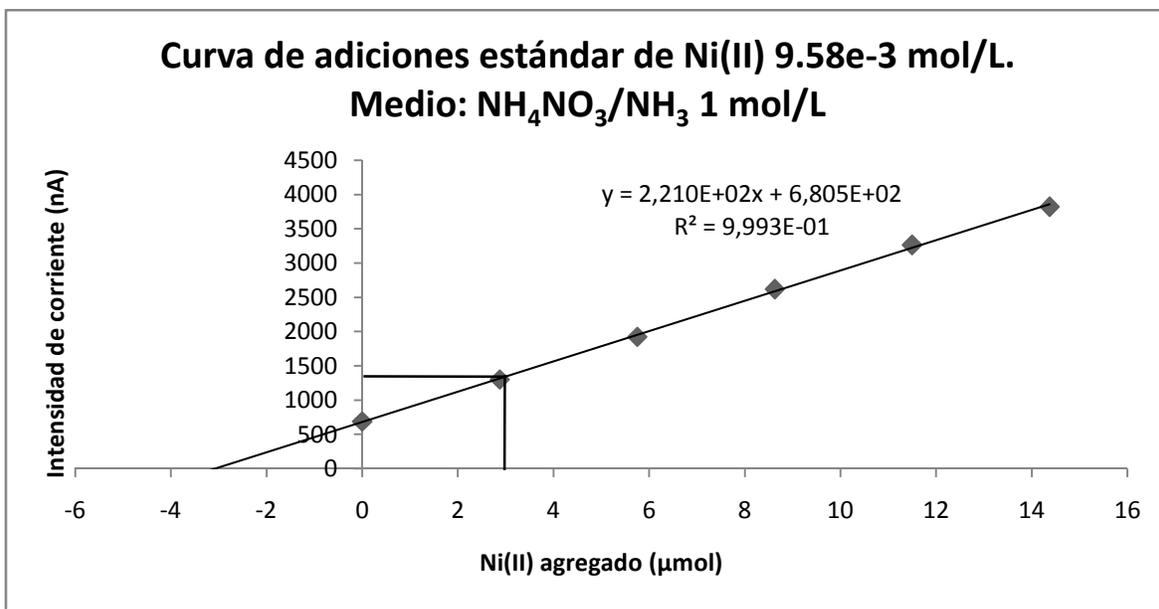


Figura 35. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Ni (II), se obtienen 3.08 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Ni (II) presente en la MS.

$$i = 221.03(Ni(II)_{agregado}) + 680.48$$

$$si\ y = 0, \quad Ni(II)_{MS} = \left| \frac{680.48}{221.03} \right| = (3.08 \pm 0.12) \mu mol_{95\%}$$

$$si\ y = 2b, \quad Ni(II)_{MS} = \left( \frac{1360.96 - 680.48}{221.03} \right) = (3.08 \pm 0.12) \mu mol_{95\%}$$

Al comparar esta cantidad calculada con la cantidad conocida de Ni (II) presente es posible determinar la recuperación.

$$\% \text{ Recuperación}_{Ni(II)} = \left( \frac{3.08 \mu mol_{calculado}}{2.87 \mu mol_{MS}} \right) \times 100\% = (107.3 \pm 4.4) \%_{95\%}$$

Esta recuperación muestra que se tiene un sesgo del 7.3 % para la determinación de este catión; la metodología muestra ser menos exacta que la del medio de HAc/NaAc, por lo que esta última se prefiere para el análisis de Ni (II).

### 6.3.4 Estudio de Co (II) en meteorita sintética

Para la determinación de Co (II) se probó la cuantificación directa del catión mediante adiciones de estándar en KF 1 mol/L; sin embargo, la alta acidez que tendría la meteorita debido a la digestión provocaría una reducción del dominio de electroactividad, así como fomentar la formación de HF, el cual es irritante, corrosivo y tóxico. Por ello se utilizó el medio de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  1 mol/L; no obstante, la alta concentración de Ni (II) y la posición del potencial de pico del catión dificultaron la medición de la señal. Debido a lo anterior se buscó un ligante que desplazara su señal o disminuyera la del Ni (II), siendo la DMG una excelente propuesta, ya que no solamente disminuyó la señal de Ni (II), sino también se tuvo la señal del complejo  $\text{Co}(\text{DMG})_2$ , la cual presenta un enorme tamaño debido a una gran cantidad de electrones intercambiados [Baxter et al., 1998].

Se agregó a la celda 20.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L con 0.0295 g DMG y se midió la corriente residual. Se hicieron 4 adiciones de 400  $\mu\text{L}$  de la disolución de MS (0.337  $\mu\text{mol}_{\text{Co(II)}}$  añadido) y posteriormente se hicieron 5 adiciones de 10  $\mu\text{L}$  cada una de Co (II)  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L.

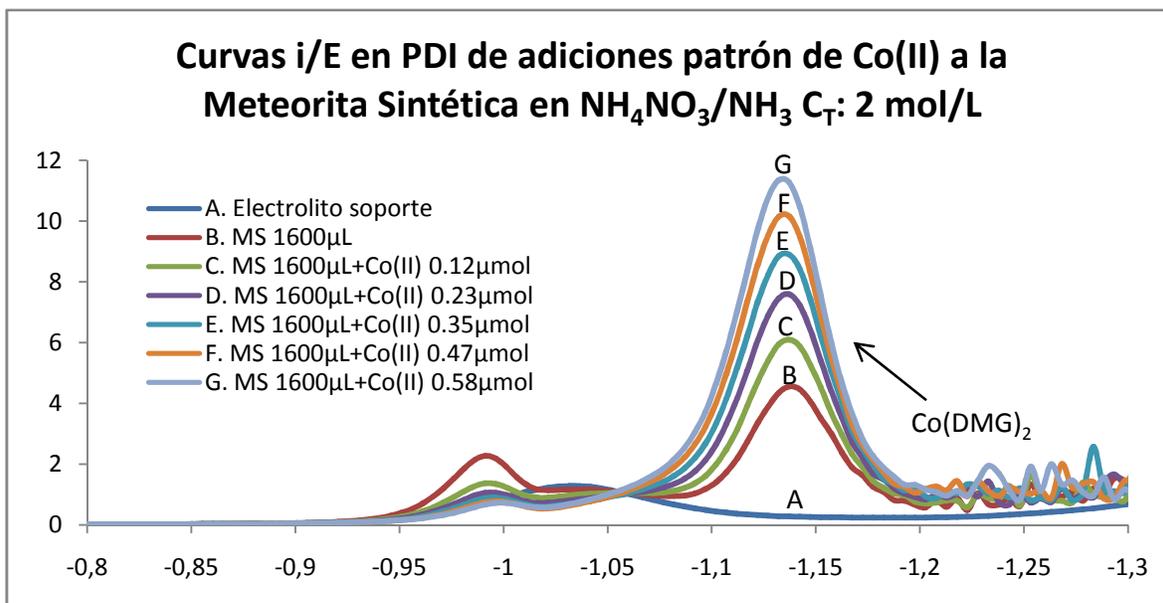


Figura 36. Cuantificación de Co (II) (polarograma recortado en el área de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.1 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L.

Cantidad de Co(II) patrón agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	3393
0.12	4933
0.23	6393
0.35	7643
0.47	8993
0.59	10213

Tabla 30. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Co(II)  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción de  $\text{Co}(\text{DMG})_2$  a un potencial de -1.14 V.

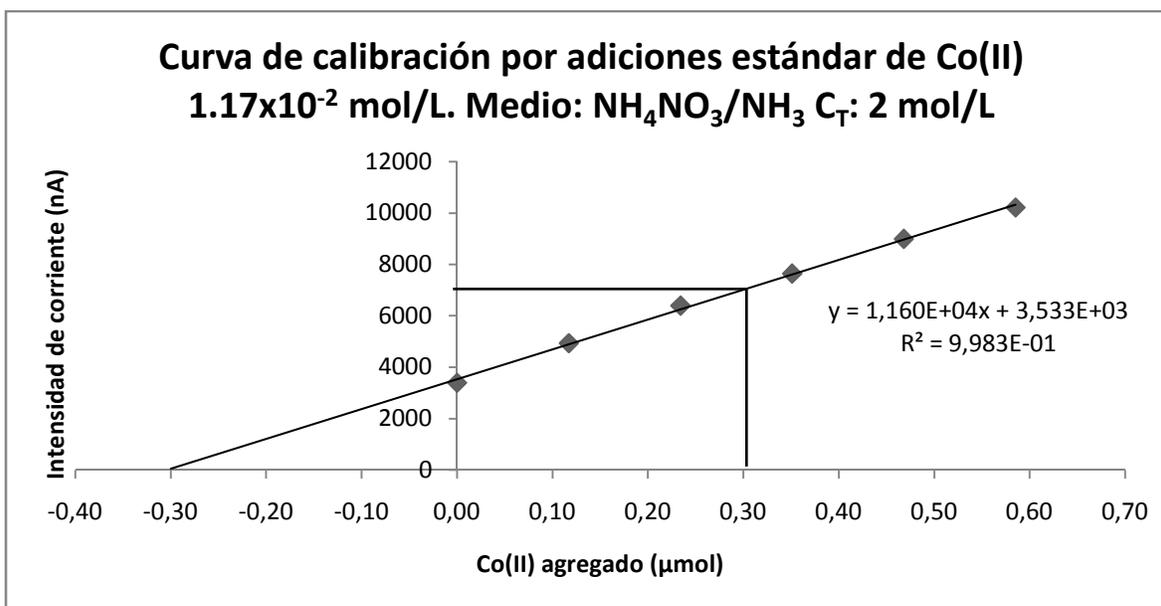


Figura 37. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Co (II), se obtienen  $0.304 \mu\text{mol}$  por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Co (II) presente en la MS.

$$i = 11601(\text{Co (II)}_{\text{agregado}}) + 3533$$

$$\text{si } y = 0, \quad \text{Co (II)}_{MS} = \left| \frac{3533}{11601} \right| = (0.304 \pm 0.010) \mu\text{mol}_{95\%}$$

$$\text{si } y = 2b, \quad \text{Co (II)}_{MS} = \left( \frac{7.066 - 3533}{11601} \right) = (0.304 \pm 0.010) \mu\text{mol}_{95\%}$$

Al comparar esta cantidad calculada con la cantidad conocida de Co (II) presente es posible determinar la recuperación.

$$\% \text{ Recuperación}_{\text{Co (II)}} = \left( \frac{0.304 \mu\text{mol}_{\text{calculado}}}{0.337 \mu\text{mol}_{\text{MS}}} \right) \times 100\% = (90.21 \pm 3.0) \%_{0.95\%}$$

Esta recuperación muestra que se tiene un sesgo del 9.79 % para la determinación de este catión. Esta diferencia de casi el 10 % se debe a la tendencia que se mostró en la curva de calibración, con lo cual se debe tener cierto cuidado al momento de aplicar esta metodología a las muestras para no subestimar el contenido de Co(II).

#### 6.4 **Meteorita Toluca**

La muestra a analizar fue digerida en HNO<sub>3</sub> concentrado con calentamiento para obtener los metales principales (Fe, Ni, Co) en forma de cationes.

Se observó que los fragmentos de la meteorita tardaban más en ser disueltos que el polvo de ésta, razón por la cual fueron necesarios varios días de digestión. Durante este tiempo, poco a poco la disolución al inicio incolora, fue tornándose amarilla debido a la presencia mayoritaria de Fe (III).

### 6.4.1 Determinación de Fe (III) en meteorita Toluca

Se agregaron 10.0 mL de HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 10  $\mu$ L de MT; posteriormente se hicieron 5 adiciones de Fe (III)  $1.141 \times 10^{-2}$  mol/L.

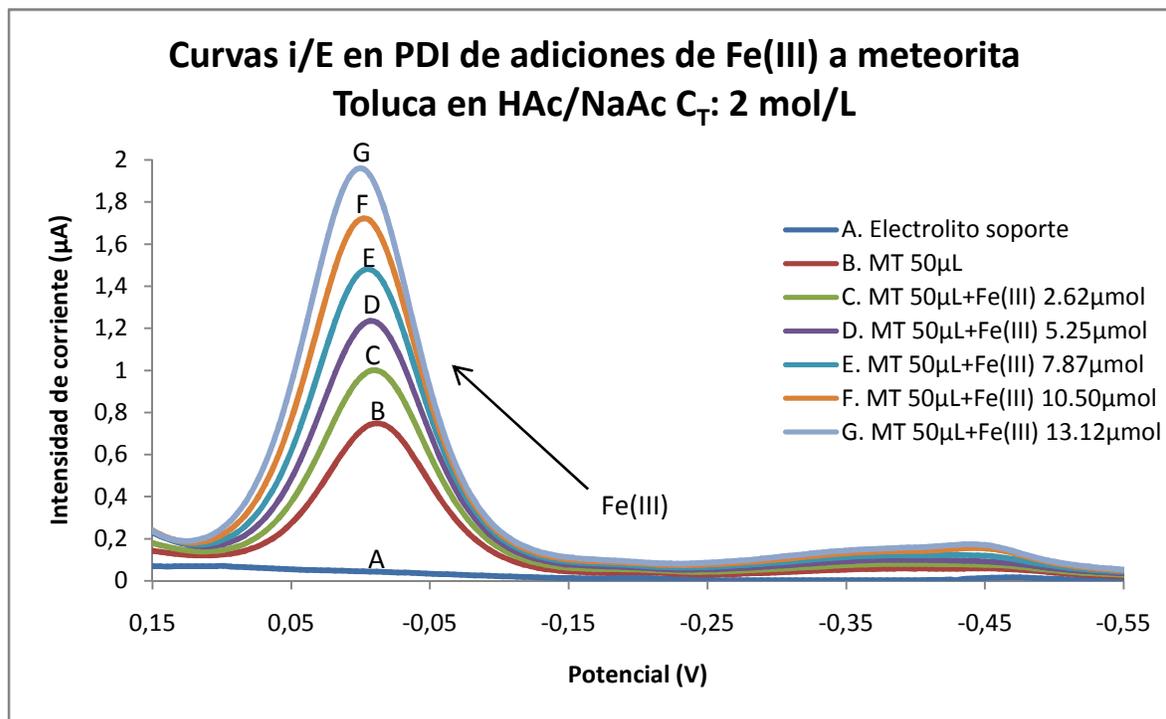


Figura 38. Cuantificación de Fe (III) (polarograma recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L.

Tabla 31. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Fe(III)  $1.141 \times 10^{-2}$  mol/L.

Corriente medida para la reducción de Fe (III) a un potencial de -6.87 mV.

Fe(III) patrón agregado ( $\mu$ mol)	Intensidad de corriente (nA)
0.00	664.2
2.62	929.2
5.25	1136.2
7.87	1376.2
10.50	1606.2
13.12	1836.2

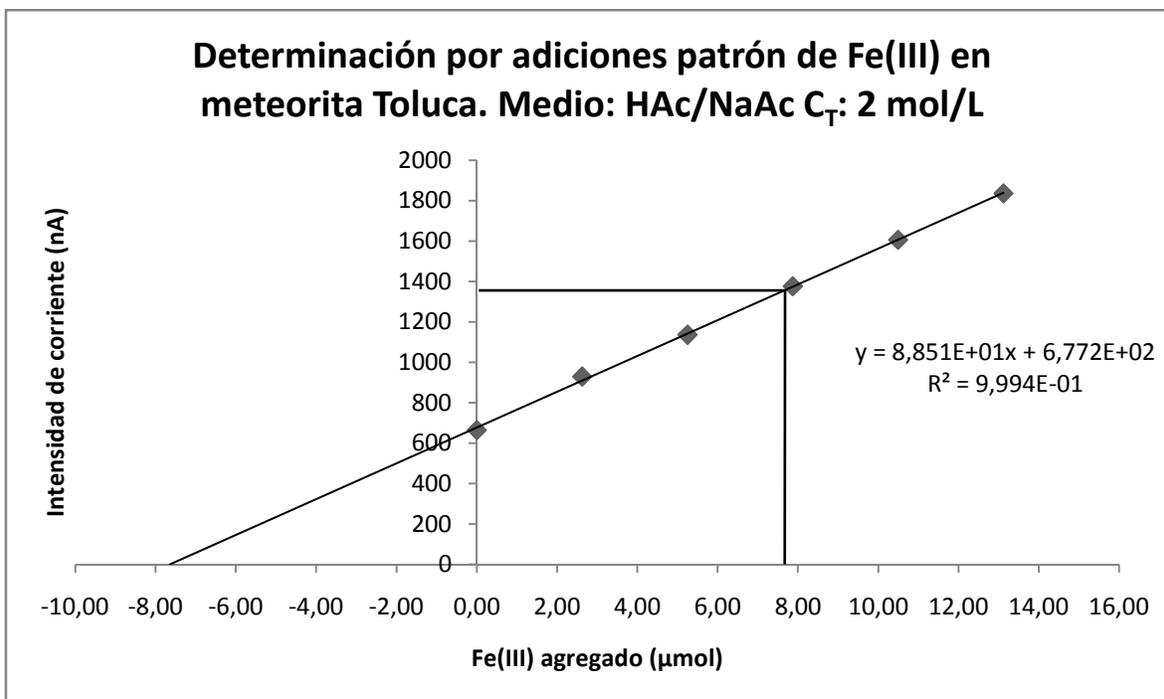


Figura 39. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Fe (III), se obtienen 7.65 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Fe (III) presente en la MT.

$$i = 88.514(Fe(III)_{agregado}) + 677.25$$

$$si\ y = 0, \quad Fe(III)_{MT} = \left| \frac{677.25}{88.514} \right| = 7.65\ \mu mol$$

$$si\ y = 2b, \quad Fe(III)_{MT} = \left( \frac{1354.5 - 677.25}{88.514} \right) = 7.65\ \mu mol$$

$$\% Fe_{MT} = \left( \frac{7.65\ \mu mol_{Fe(III)}}{50\ \mu L_{MT\ adicionado}} \right) (10\ mL_{MT\ aforo}) \left( \frac{55.84\ \frac{g}{mol}}{99.4\ mg_{MT}} \right) * 100\% = (86.0 \pm 1.6)\ \%_{95\%}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 118.4 mg, **(83.76±0.68) %<sub>95%</sub>**; y para la de 77.2mg, **(84.2±1.2) %<sub>95%</sub>**.

Al final da un promedio de **(84.6±2.2) %<sub>95%</sub>** de Fe.

### 6.4.2 Determinación de Ni (II) en Meteorita Toluca

Se agregaron 20.0 mL de HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 50  $\mu$ L de MT; posteriormente se hicieron 5 adiciones de 100  $\mu$ L de Ni (II)  $1.010 \times 10^{-2}$  mol/L.

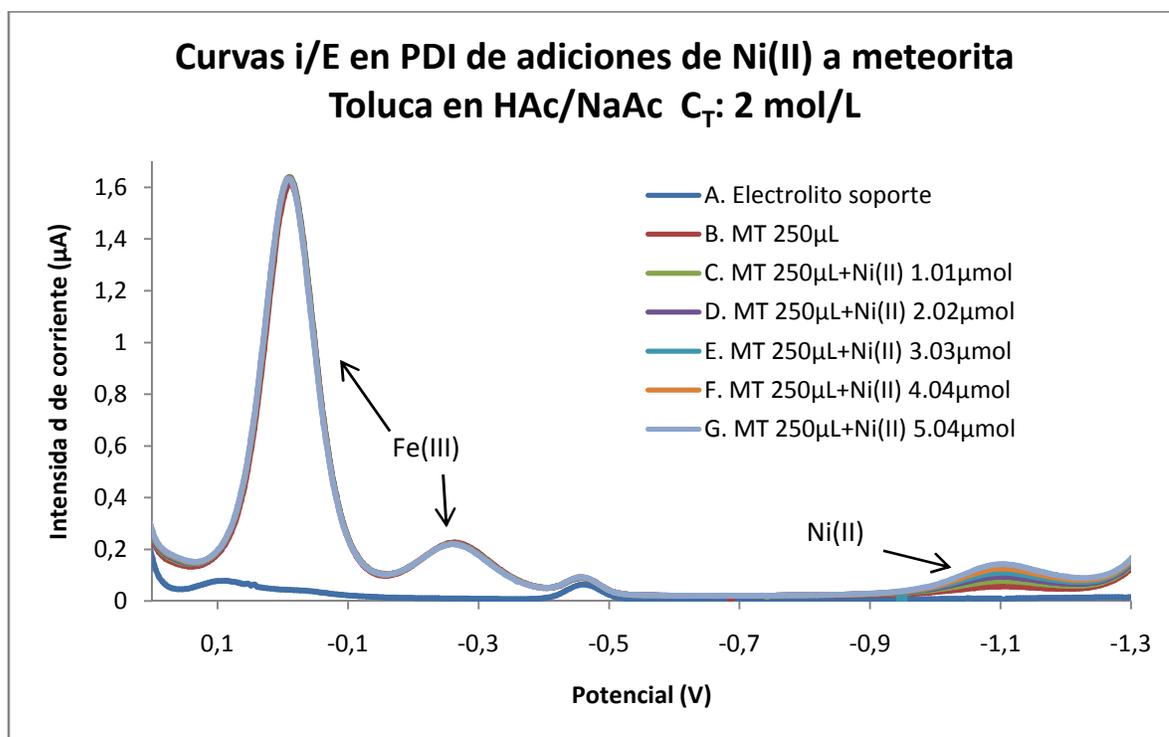


Figura 40 A. Cuantificación de Ni (II). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc 1.0 mol/L cada uno; pH inicial: 4.

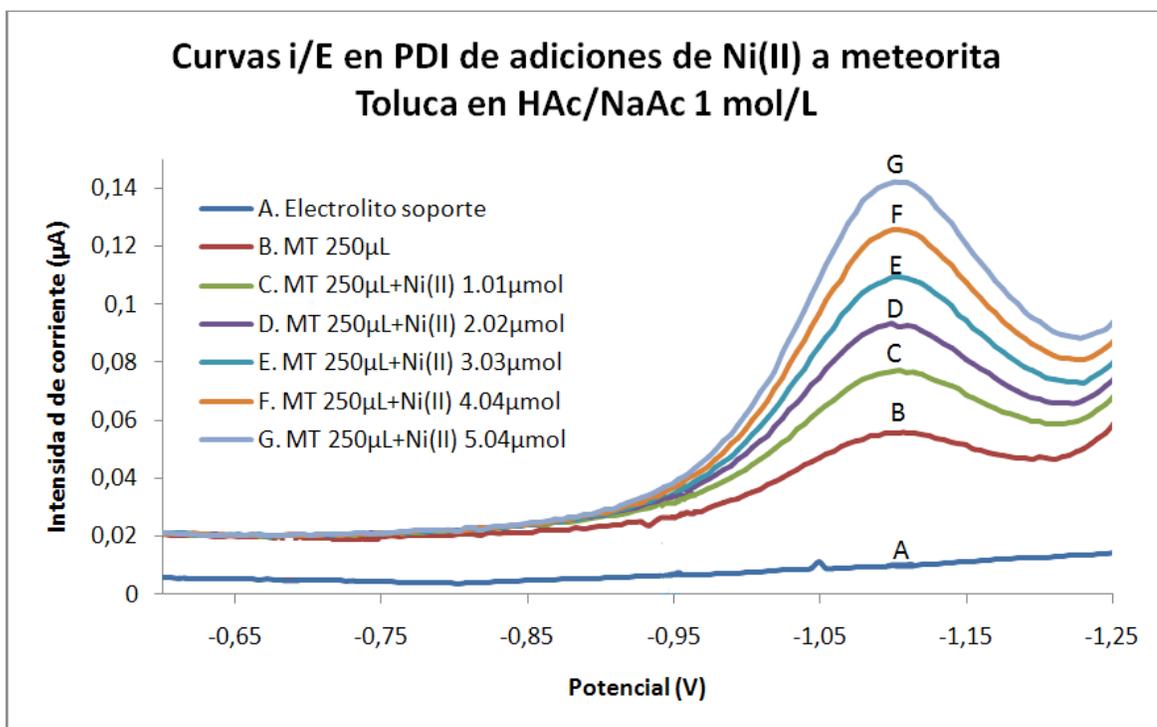


Figura 40 B. Cuantificación de Ni (II). Acercamiento al intervalo de estudio

Tabla 32. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Ni(II)  $1.010 \times 10^{-2}$  mol/L.

Corriente medida para la reducción de Ni (II) a un potencial de -1.1 V.

Ni(II) agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	46.1
1.01	67.5
2.02	83.7
3.03	99.3
4.04	116.3
5.04	132.3

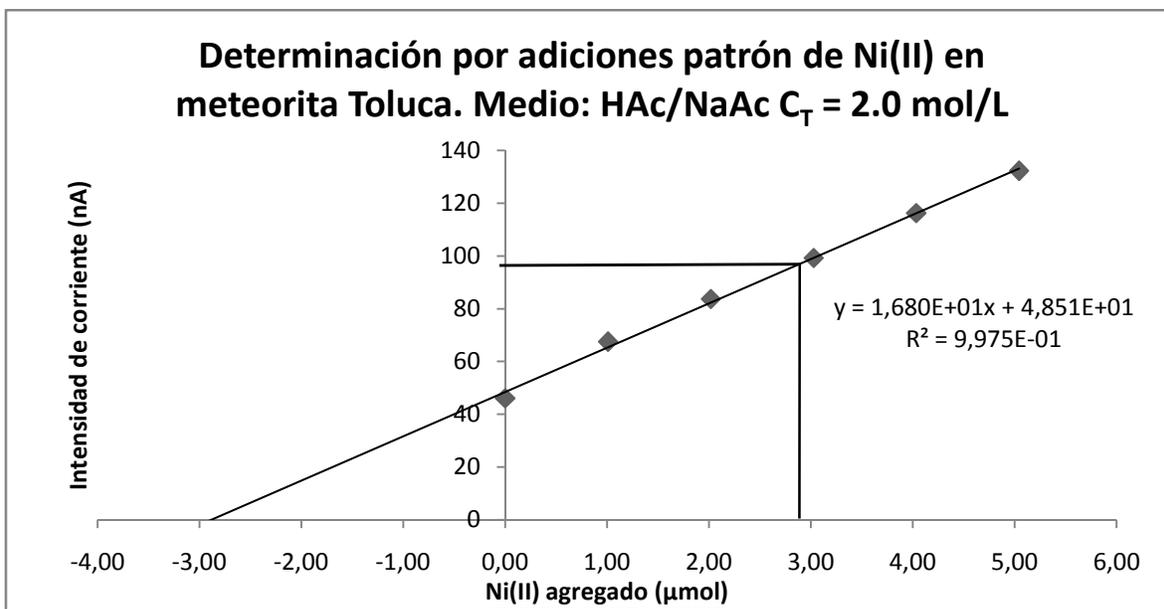


Figura 41. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Ni (II), se obtienen 2.89 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Ni (II) presente en la MT.

$$i = 16.795(Ni(II)_{agregado}) + 48.51$$

$$si \ y = 0, \quad Ni(II)_{MT} = \left| \frac{48.51}{16.795} \right| = 2.89 \ \mu mol$$

$$si \ y = 2b, \quad Ni(II)_{MT} = \left( \frac{97.02 - 48.51}{16.795} \right) = 2.89 \ \mu mol$$

$$\begin{aligned} \% Ni_{MT} &= \left( \frac{2.89 \ \mu mol_{Ni(II)}}{250 \ \mu L_{MT \text{ adicionado}}} \right) (10 \ mL_{MT \text{ aforo}}) \left( \frac{58.69 \ \frac{g}{mol}}{99.4 \ mg_{MT}} \right) * 100\% \\ &= (6.82 \pm 0.26) \%_{95\%} \end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 118.4 mg, **(7.58±0.12) %<sub>95%</sub>**; y para la de 77.2mg, **(6.272±0.063) %<sub>95%</sub>**.

Al final da un promedio de **(6.89±0.47) %<sub>95%</sub>** de Ni.

### 6.4.3 Determinación de Co (II) en meteorita Toluca

Se agregaron 20.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 100  $\mu\text{L}$  de MT; posteriormente se hicieron adiciones de DMG 3.65 mmol/L hasta 2400  $\mu\text{L}$ ; después se hicieron adiciones patrón de 10  $\mu\text{L}$  de Co (II).

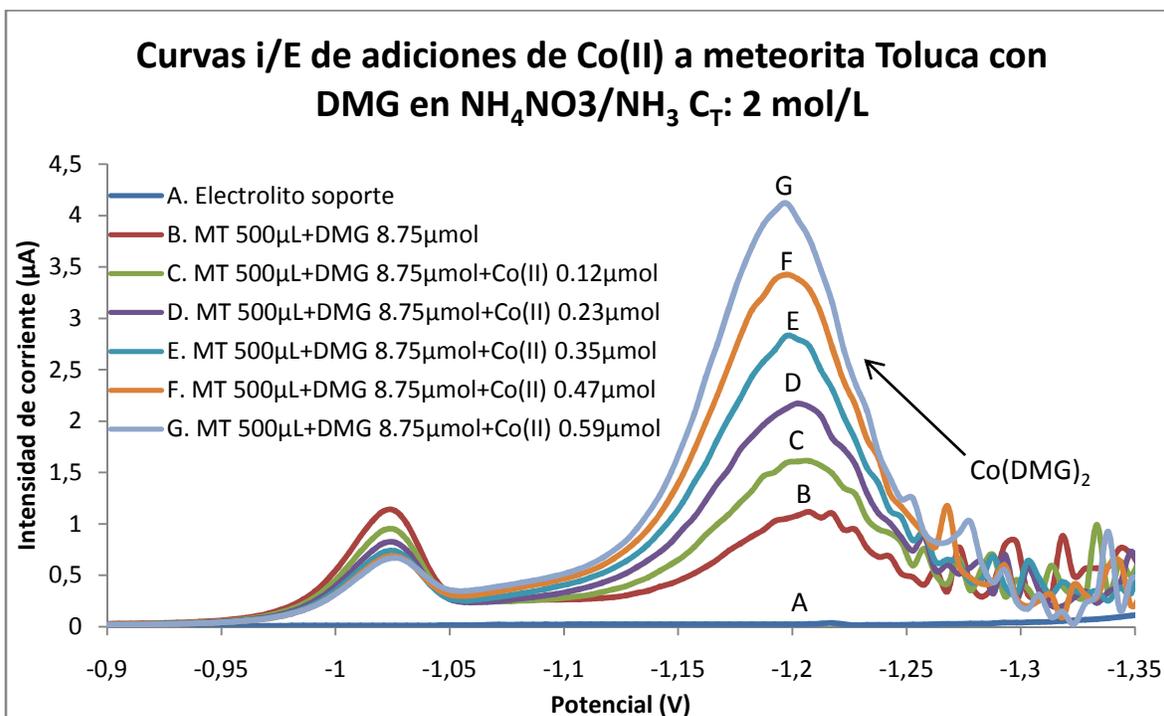


Figura 42. Cuantificación de Co (II) (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L.

Tabla 33. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Co(II)  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L. Corriente medida para la reducción de  $\text{Co(DMG)}_2$  a un potencial de -1.14 V.

Co(II) agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	822
0.12	1335
0.23	1925
0.35	2465
0.47	3115
0.59	3705

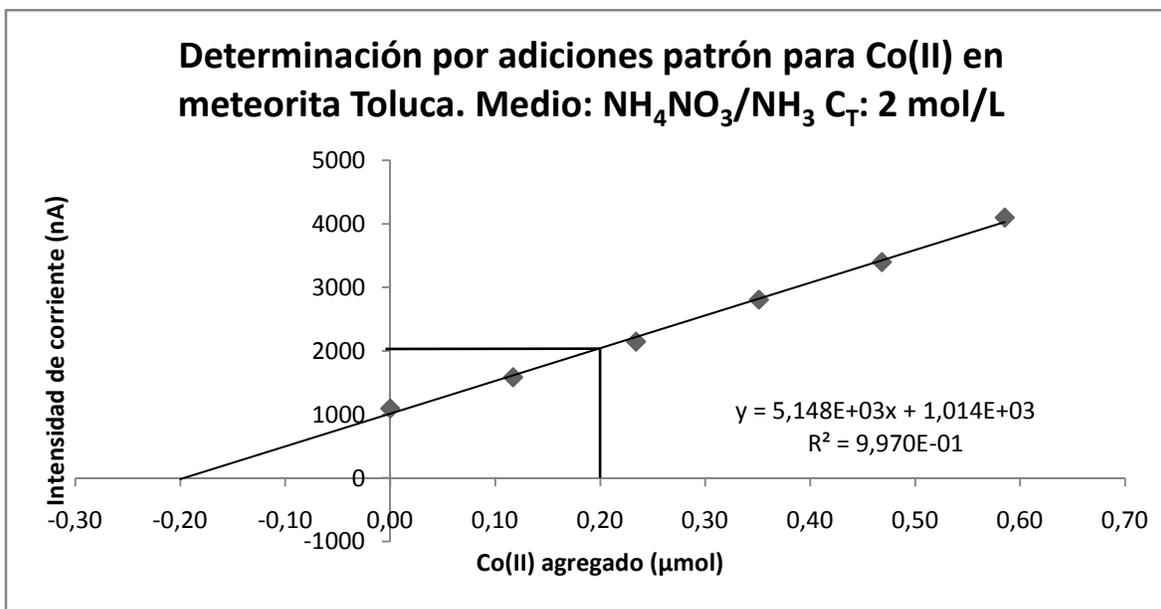


Figura 43. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Co (II), se obtienen 0.20 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Co (II) presente en la MT.

$$i = 5147.7(\text{Co (II)}_{\text{agregado}}) + 1013.6$$

$$\text{si } y = 0, \quad \text{Co (II)}_{\text{MT}} = \left| \frac{1013.6}{5147.7} \right| = 0.20 \mu\text{mol}$$

$$\text{si } y = 2b, \quad \text{Co (II)}_{\text{MT}} = \left( \frac{2027.2 - 1013.6}{5147.7} \right) = 0.20 \mu\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Co}_{\text{MT}} &= \left( \frac{0.20 \mu\text{mol}_{\text{Co(II)}}}{500 \mu\text{L}_{\text{MT adicionado}}} \right) (10 \text{ mL}_{\text{MT aforo}}) \left( \frac{58.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{99.4 \text{ mg}_{\text{MT}}} \right) * 100\% \\ &= (0.237 \pm 0.011)\%_{95\%} \end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 118.4 mg, **(0.308±0.014) %<sub>95%</sub>**; y para la de 77.2mg, **(0.212±0.012) %<sub>95%</sub>**.

Al final da un promedio de **(0.251±0.036) %<sub>95%</sub>** de Co.

Tabla 34. Resumen de resultados para la meteorita Toluca.

# Muestra	Masa pesada (mg)	%Fe	U <sub>%Fe</sub>	%Ni	U <sub>%Ni</sub>	%Co	U <sub>%Co</sub>
1	99.4	86.0	1.6	6.82	0.26	0.233	0.011
2	118.4	83.8	0.68	7.58	0.12	0.308	0.014
3	77.2	84.2	1.2	6.272	0.063	0.212	0.012
Resultado ( $\alpha=0.05$ )		<b>84.6</b>	<b>2.2</b>	<b>6.89</b>	<b>0.47</b>	<b>0.251</b>	<b>0.036</b>

Al comparar los resultados con los presentes en la literatura encontramos que el porcentaje obtenido de Fe se encuentra en una posición intermedia, mientras que los de Ni y Co están por debajo de ellos. Aun teniendo en consideración la incertidumbre asociada, no es posible coincidir con la mayoría de los resultados reportados, lo cual podría deberse quizá a una muestra poco representativa de la meteorita, razón por la cual se tienen porcentajes tan diversos. Sin embargo, al haber realizado las determinaciones con diferentes cantidades de la meteorita y haber obtenido incertidumbres asociadas relativamente bajas, los resultados experimentales muestran congruencia entre sí, por lo que pueden ser representativos de la meteorita.

Meteorita	Autor (año)	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)
Toluca	<sup>1</sup> Burkart & Bergeman (1876)	85.49	8.17	0.56
Toluca	<sup>1</sup> Pugh (1876)	90.43	7.62	0.72
Toluca	Hawley (1939)	-	8.15	-
Toluca	Goldberg, E., Uchiyama, A., & Brown, H. (1951)	-	8.31	0.70
Toluca	Lovering, J., Nichiporuk, W., Chodos, A., & Brown, H. (1957)	-	8.31	0.45
Toluca	<sup>2</sup> Moore, C. B., Lewis, C. F. & Nava, D. (1969)	-	8.02	0.49
Toluca	Bauer, R., & Schaudy, R. (1970)	-	8.33	-
Toluca	Wasson (1970)	-	8.07	
Toluca	Arreguín-Molina, G. (2008)	85.51	7.46	0.3001
<b>Toluca</b>	<b>Aviña-Reyes, D. A. (2018)</b>	<b>84.6</b>	<b>6.89</b>	<b>0.251</b>

Tabla 35. Algunas especies metálicas cuantificadas de las meteoritas estudiadas. <sup>1</sup>[Bárcena, 1876],

<sup>2</sup>[Buchwald, 1975]

## 6.5 Meteorita Chupaderos

La muestra a analizar fue digerida en  $\text{HNO}_3$  concentrado con calentamiento para obtener los metales principales (Fe, Ni, Co) en forma de cationes.

Se observó que el polvo de la meteorita Chupaderos tardaba menos en ser disuelto que los fragmentos de la meteorita Toluca, lo cual permitió digerirla en dos días; es muy importante cuidar que no haya pérdida de materia durante este proceso. Durante este tiempo, poco a poco la disolución al inicio incolora, fue tornándose amarilla debido a la presencia mayoritaria de Fe (III).

### 6.5.1 Determinación de Fe (III) en meteorita Chupaderos

Se agregaron 10.0 mL de HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 10  $\mu\text{L}$  de MCh; posteriormente se hicieron 5 adiciones de Fe (III)  $9.900 \times 10^{-3}$  mol/L.

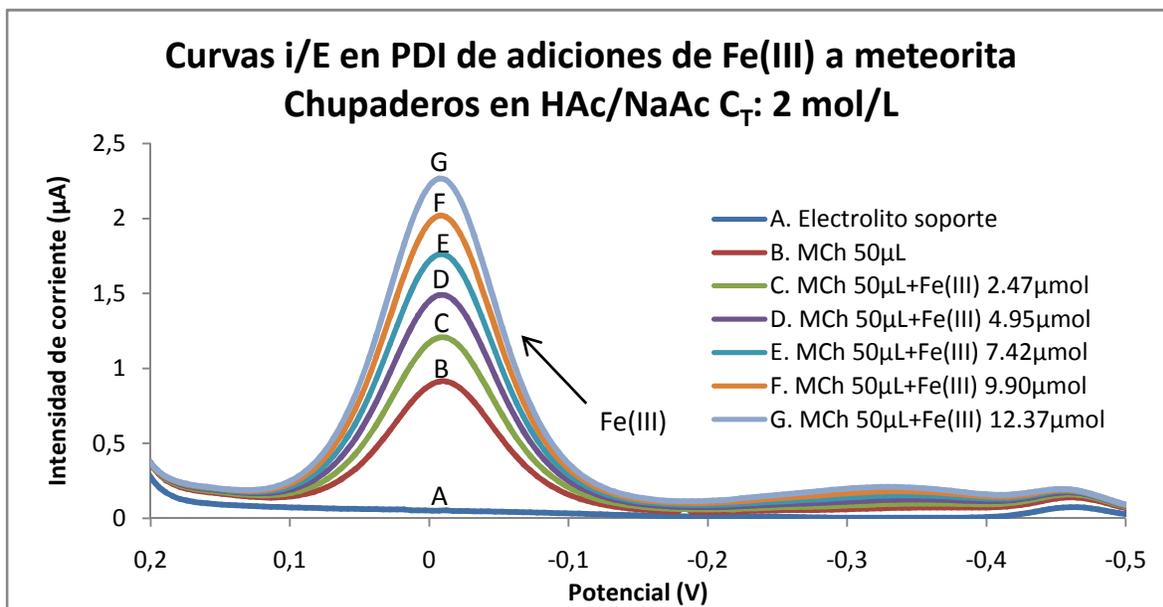


Figura 44. Cuantificación de Fe (III) (polarograma recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: 0.25 V, potencial final: -1.65 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: HAc/NaAc  $C_T$ : 2 mol/L.

Tabla 36. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Fe(III)  $9.90 \times 10^{-3}$  mol/L. Corriente medida para la reducción de Fe (III) a un potencial de -7.02 mV.

Fe(III) patrón agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	808.4
2.47	1099.4
4.95	1369.4
7.42	1619.4
9.90	1869.4
12.37	2099.4

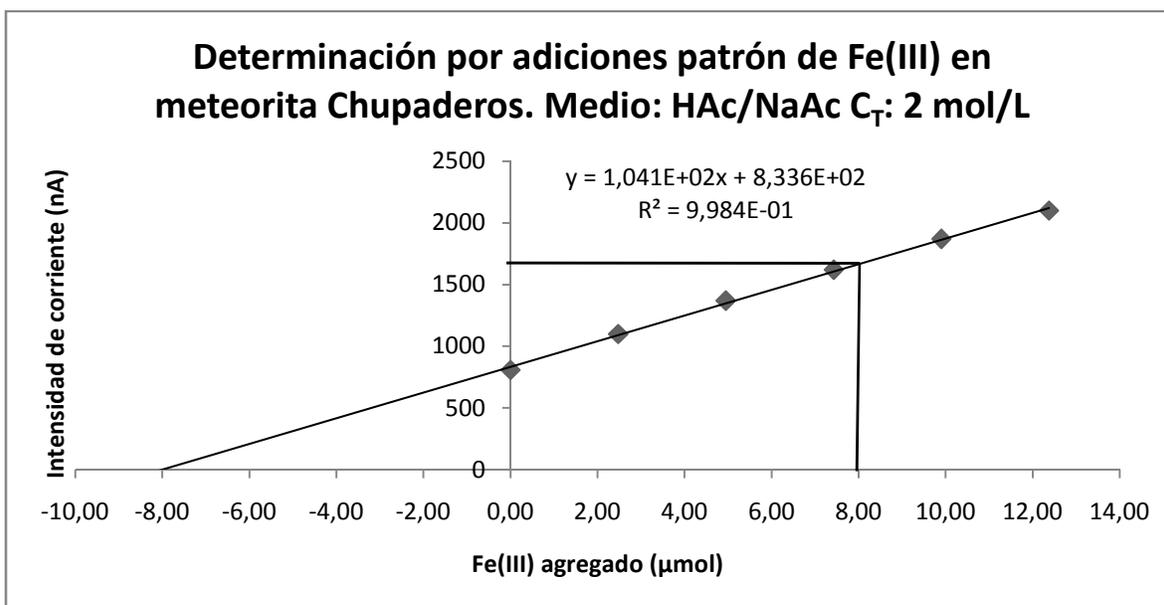


Figura 45. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Fe (III), se obtienen 8.01  $\mu\text{mol}$  por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Fe (III) presente en la MCh.

$$i = 104.07(Fe(III)_{agregado}) + 833.64$$

$$\text{si } y = 0, \quad Fe(III)_{MCh} = \left| \frac{833.64}{104.07} \right| = 8.01 \mu\text{mol}$$

$$\text{si } y = 2b, \quad Fe(III)_{MCh} = \left( \frac{1667.28 - 833.64}{104.07} \right) = 8.01 \mu\text{mol}$$

$$\% Fe_{MCh} = \left( \frac{8.01 \mu mol_{Fe(III)}}{50 \mu L_{MCh \text{ adicionado}}} \right) (10 mL_{MCh \text{ aforo}}) \left( \frac{55.84 \frac{g}{mol}}{100.8 mg_{MCh}} \right) * 100\%$$

$$= (88.7 \pm 1.9) \%_{95\%}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 119.4 mg, **(86.6±2.2) %<sub>95%</sub>**; y para la de 80.1 mg, **(86.4±1.3) %<sub>95%</sub>**.

Al final se obtiene un promedio de **(87.2±3.2) %<sub>95%</sub> de Fe**.

### 6.5.2 Determinación de Ni (II) en Meteorita Chupaderos

Puesto que al momento de tratar de aplicar la metodología para la determinación de Ni (II) en el medio de HAc/NaAc no fue posible encontrar la señal del catión, se procedió a cuantificarlo mediante el medio de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. Lo anterior debido a que la meteorita se encontraba en medio excesivamente ácido, lo cual provocó el desplazamiento del potencial de pico fuera del dominio de electroactividad.

Se agregaron 10.0 mL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> C<sub>T</sub>: 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 30 μL de MCh; posteriormente se hicieron 5 adiciones hasta 385 μL de Ni (II) 1.010x10<sup>-2</sup> mol/L.

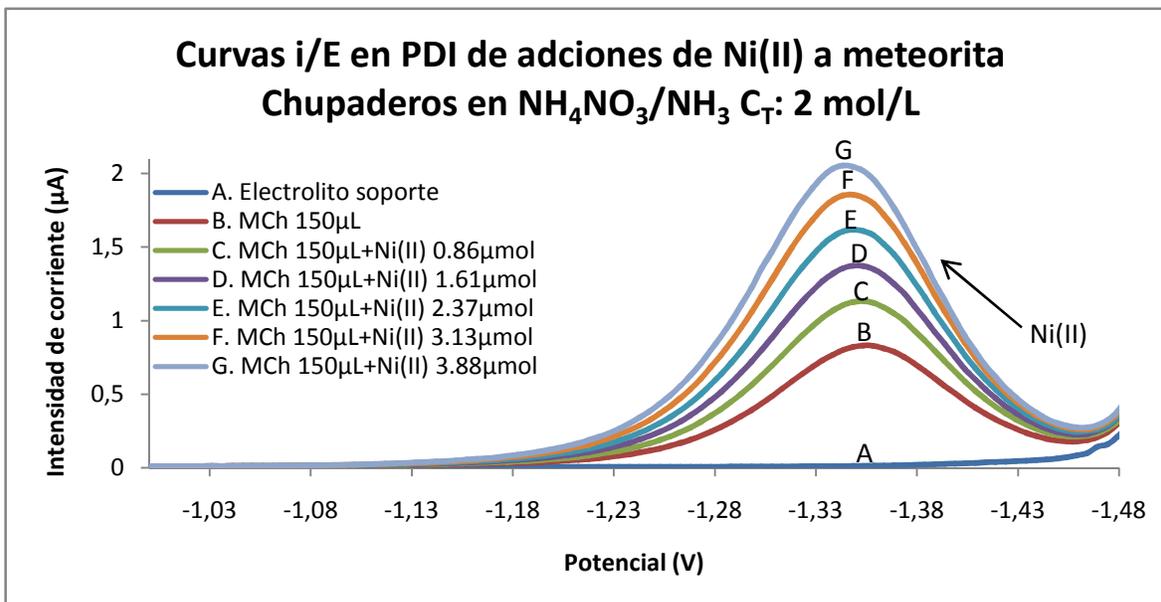


Figura 46. Cuantificación de Ni (II) (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>C<sub>T</sub>: 2 mol/L

Tabla 37. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Ni(II) 1.010x10<sup>-2</sup> mol/L.

Corriente medida para la reducción de Ni (II) a un potencial de -1.34 V.

Ni(II) patrón agregado (µmol)	Intensidad de corriente (nA)
0.00	692.10
0.86	970.10
1.61	1205.10
2.37	1435.10
3.13	1655.10
3.88	1845.10

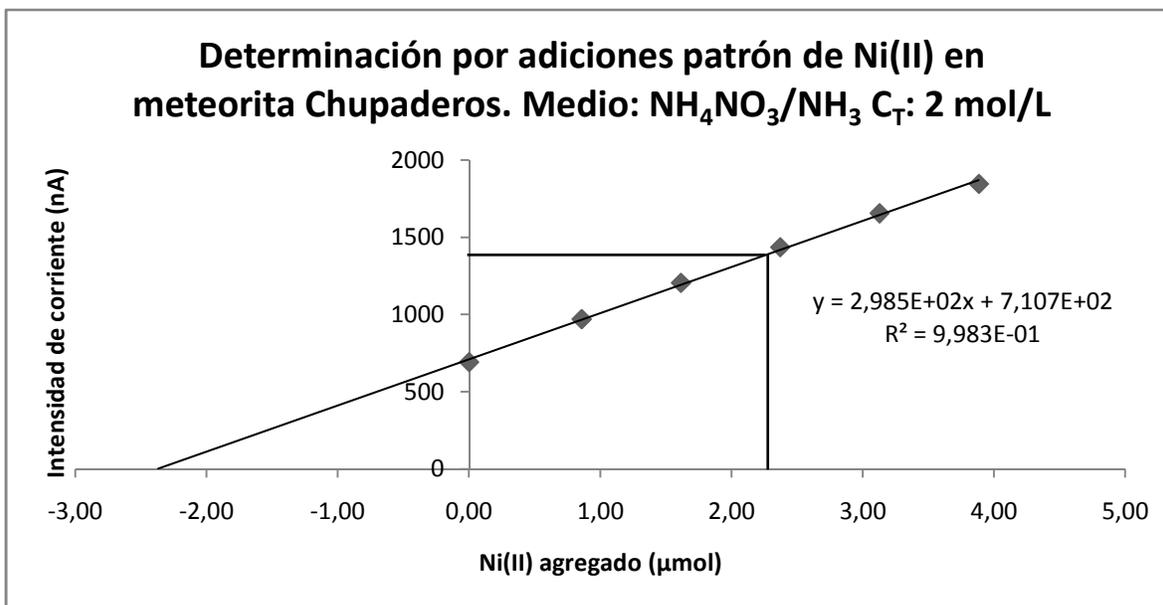


Figura 47. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Ni (II), se obtienen 2.38 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Ni (II) presente en la MCh.

$$i = 298.49(Ni(II)_{agregado}) + 710.74$$

$$si\ y = 0, \quad Ni(II)_{MCh} = \left| \frac{710.74}{298.49} \right| = 2.38\ \mu mol$$

$$si\ y = 2b, \quad Ni(II)_{MCh} = \left( \frac{1421.48 - 710.74}{298.49} \right) = 2.38\ \mu mol$$

$$\begin{aligned} \% Ni_{MCh} &= \left( \frac{2.38\ \mu mol_{Ni(II)}}{150\ \mu L_{MCh\ adicionado}} \right) (10\ mL_{MCh\ aforo}) \left( \frac{58.69\ \frac{g}{mol}}{100.8\ mg_{MCh}} \right) * 100\% \\ &= (9.24 \pm 0.26)\ \%_{95\%} \end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 119.4 mg, **(9.96±0.26) %<sub>95%</sub>**; y para la de 80.1 mg, **(9.48±0.50) %<sub>95%</sub>**.

Al final se obtiene un promedio de **(9.56±0.65) %<sub>95%</sub> de Ni**.

### 6.5.3 Determinación de Co (II) en Meteorita Chupaderos

Se agregaron 10.0 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L a la celda y se trazó el polarograma. Se hicieron 5 adiciones de 100  $\mu\text{L}$  de MT; posteriormente se hicieron adiciones de DMG 3.65 mmol/L hasta 4000  $\mu\text{L}$ ; después se hicieron adiciones patrón de 15  $\mu\text{L}$  de Co (II).

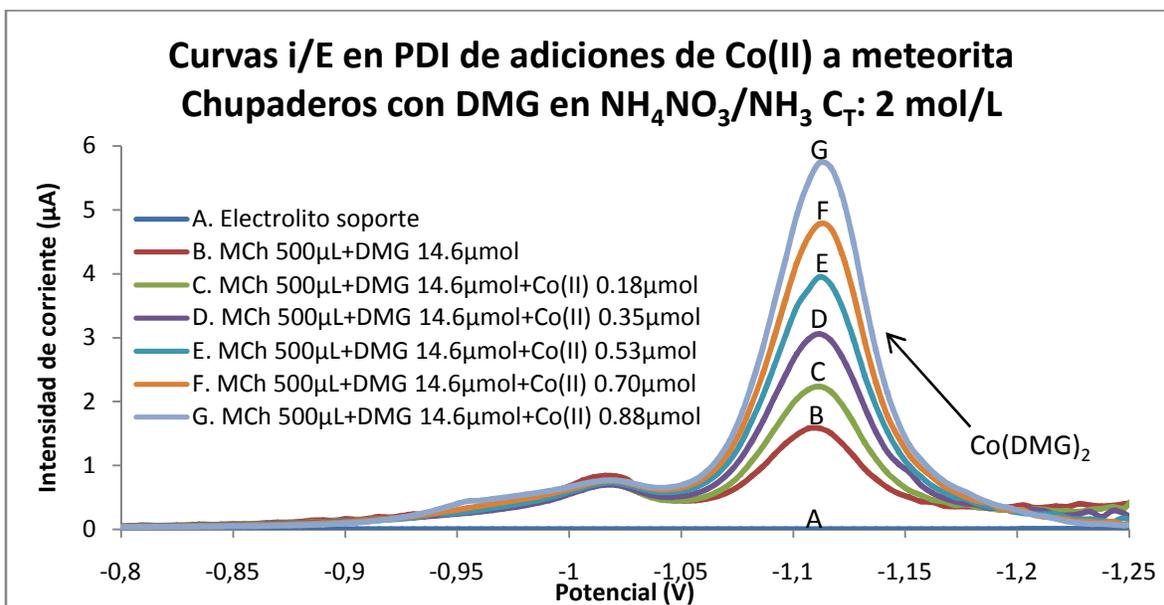


Figura 48. Cuantificación de Co (II) (recortado en el intervalo de estudio). Condiciones electroquímicas. Potencial inicial: -0.15 V, potencial final: -1.48 V; velocidad de barrido: 0.005 V/s; amplitud del impulso: 0.05 V; tamaño de la gota: 4; electrolito soporte:  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$   $C_T$ : 2 mol/L.

Tabla 38. Resultados obtenidos para la curva de adiciones estándar de Co(II)  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L.

Corriente medida para la reducción de  $\text{Co(DMG)}_2$  a un potencial de -1.12 V.

Co(II) patrón agregado ( $\mu\text{mol}$ )	Intensidad de corriente (nA)
0.00	1574.35
0.18	2224.35
0.35	3054.35
0.53	3944.35
0.70	4774.35
0.88	5724.35

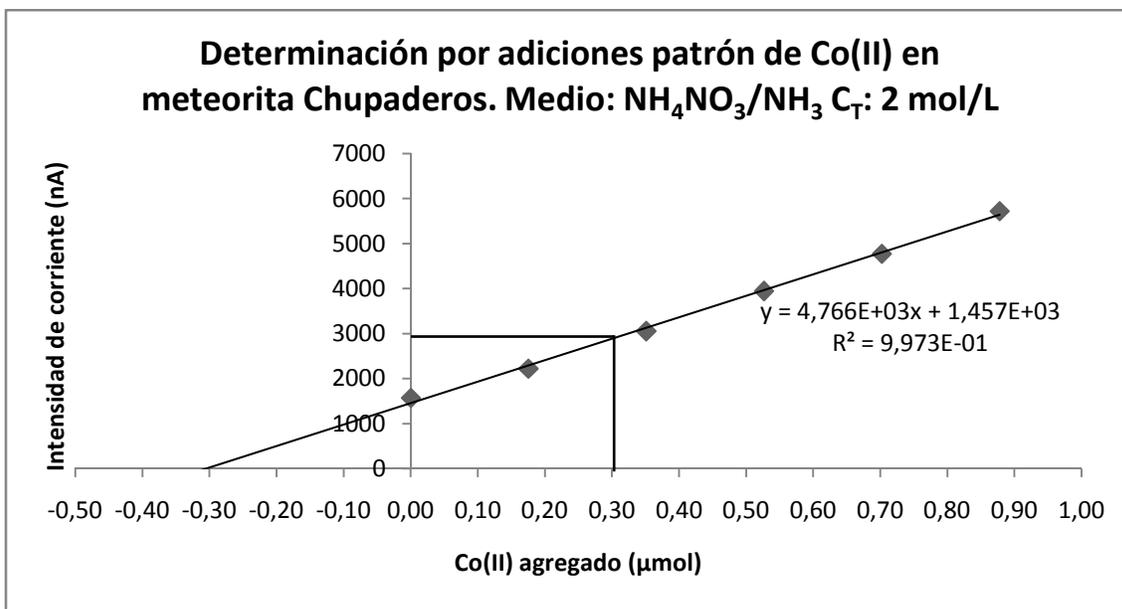


Figura 49. La extrapolación de la curva de calibración por adición de estándar da la cantidad presente en la muestra problema. En el caso de Co (II), se obtienen 0.31 μmol por este método.

Igualando la corriente a cero, así como duplicando la intersección, con la ecuación de la recta es posible calcular la cantidad de Co (II) presente en la MCh.

$$i = 4766.1(Co(II)_{agregado}) + 1457.2$$

$$si\ y = 0, \quad Co(II)_{MCh} = \left| \frac{1457.2}{4766.1} \right| = 0.31\ \mu mol$$

$$si\ y = 2b, \quad Co(II)_{MCh} = \left( \frac{2914.4 - 1457.2}{4766.1} \right) = 0.31\ \mu mol$$

$$\begin{aligned} \% Co_{MCh} &= \left( \frac{0.31\ \mu mol_{Co(II)}}{500\ \mu L_{MCh\ adicionado}} \right) (10\ mL_{MCh\ aforo}) \left( \frac{58.93\ \frac{g}{mol}}{100.8\ mg_{MCh}} \right) * 100\% \\ &= (0.357 \pm 0.018)\%_{95\%} \end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras 2 muestras, se obtienen los siguientes resultados: para la muestra de 119.4 mg, **(0.516±0.047) %<sub>95%</sub>**; y para la de 80.1 mg, **(0.478±0.064) %<sub>95%</sub>**.

Al final se obtiene un promedio de **(0.450±0.094) %<sub>95%</sub> de Co**.

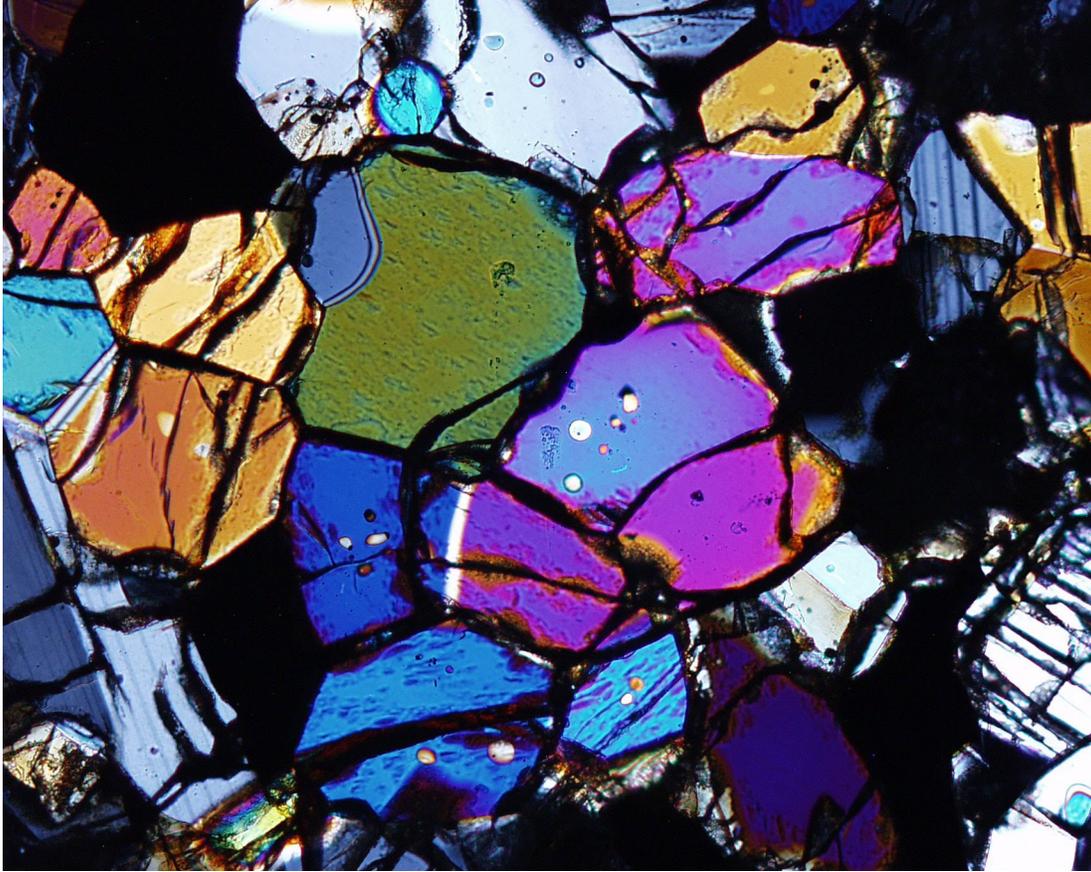
# Muestra	Masa pesada (mg)	%Fe	U <sub>%Fe</sub>	%Ni	U <sub>%Ni</sub>	%Co	U <sub>%Co</sub>
1	100.8	88.8	1.9	9.24	0.26	0.357	0.047
2	80.1	86.4	1.3	9.48	0.50	0.478	0.064
3	119.4	86.6	2.2	9.96	0.26	0.516	0.047
Resultados ( $\alpha=0.05$ )		87.2	3.2	9.56	0.65	0.450	0.094

Tabla 39. Resumen de resultados para la meteorita Chupaderos

Al comparar los resultados con los presentes en la literatura encontramos que el porcentaje obtenido de Ni se encuentra en una posición intermedia, mientras que los de Fe y Co están por debajo de ellos. Teniendo en consideración la incertidumbre asociada, es posible coincidir con la mayoría de los resultados reportados, con lo cual se tiene gran confianza en los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

Meteorita	Autor (año)	% Fe	% Ni	% Co
Chupaderos	Cohen & Weinschenk (1891)	90.23	8.76	1.21
Chupaderos	<sup>2</sup> Moore (1969)	-	9.81	0.55
Chupaderos	<sup>1</sup> Moore, C. B., Lewis, C. F. & Nava, D. (1969)	-	9.97	0.55
Chupaderos	<sup>1</sup> Moore, C. B., Lewis, C. F. & Nava, D. (1969)	-	9.97	0.55
Chupaderos	Wasson & Kimbeblin (1967)	-	10.40 <sup>1</sup> 9.7	-
Chupaderos	Scott, Wasson & Buchwald (1973)	-	9.7	
<b>Chupaderos</b>	<b>Aviña-Reyes, D. A. (2018)</b>	<b>87.2</b>	<b>9.56</b>	<b>0.450</b>

Tabla 40. Algunas especies metálicas cuantificadas de las meteoritas estudiadas. <sup>1</sup>[Bárcena, 1876],  
<sup>2</sup>[Buchwald, 1975]



### **Meteorita Acapulco**

Es una acondrita mexicana con características tan inusuales que se creó una categoría para las meteoritas que tuvieran semejanza con ella. En la imagen se muestran minerales silicatados (olivino y piroxena; cristales verdes y masas oscuras, respectivamente). Amplitud de la imagen: 2 mm.

Fuente: <https://sites.google.com/site/condros/met-siu>

## 7. Conclusiones

Los resultados obtenidos con esta metodología nos permiten conocer con relativa sencillez la cantidad presente de Fe, Ni y Co en meteoritas metálicas, ya que se ha demostrado que los cationes de estas especies pueden ser cuantificados mediante adiciones patrón usando polarografía diferencial de impulsos.

Los medios utilizados (HAc/NaAc,  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ ) nos permiten la cuantificación de los 3 metales principales, siendo posible la determinación de Fe en el primero, y de Co en el segundo. En el caso de Ni es posible la determinación en ambos medios, teniendo mejores resultados en el de HAc/NaAc siempre y cuando la muestra a analizar este cercana a  $\text{pH}=2$ ; de lo contrario, el medio de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$  permite la cuantificación a pesar de la alta acidez de la disolución de meteorita.

Los porcentajes determinados para la meteorita Toluca (Fe,  $(84.6\pm 2.2)$  %; Ni,  $(6.89\pm 0.47)$  %; Co,  $(0.251\pm 0.036)$  %) y para la meteorita Chupaderos (Fe,  $(87.2\pm 3.2)$  %; Ni,  $(9.56\pm 0.65)$  %; Co,  $(0.450\pm 0.094)$  %); difieren ligeramente con los encontrados en la literatura, pero son comparables e incluso algunos valores se encuentran dentro del intervalo de incertidumbre. En los trabajos previos no se presentan intervalos de incertidumbre, por lo que en este sentido se tiene ahora más confianza estadística en la composición metálica de ambas meteoritas.

La cuantificación electroquímica de elementos minoritarios en las meteoritas metálicas aún está en sus primeras fases, ya que su determinación es complicada debido a su baja concentración, que implica el uso de gran cantidad de muestra, y a la presencia de especies en altas concentraciones, que interfieren con sus señales; lo anterior en virtud de la dependencia de la corriente con la concentración. Sin embargo, es posible que esto cambie con el uso de ligantes; lo anterior queda ejemplificado con el uso de la DMG como auxiliar para la determinación de Co (II).

La señal de dicho catión, en medio  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ , aparece cerca de  $-1.44$  V y es del orden de nA; no obstante, la señal de Ni (II) suele cubrirla a pesar de estar relativamente lejos de ella ( $-1.34$  V). Al añadir DMG al medio, el ligante compleja primero al Ni (II), formando un compuesto rojo-rosado poco soluble, y después al Co (II), formando un compuesto amarillo soluble. La reducción de este compuesto permite la cuantificación de Co (II), ya que la señal aparece en  $-1.12$  V y es del orden de  $\mu\text{A}$ , puesto que presenta un número elevado de electrones intercambiados.

Con base en lo anterior, sería factible el análisis electroquímico de elementos metálicos traza como Ga o In mediante el uso de ligantes selectivos que permitan el intercambio de un número elevado de electrones. Este trabajo aporta una

metodología confiable para el análisis de meteoritas metálicas, además de proponer un posible avance en el análisis de sus trazas.



## Meteorita Bacubirito

Esta meteorita mexicana fue hallada en Sinaloa en 1863, siendo considerada la más grande de México, con una impresionante masa de 19.43 t, una longitud máxima de 4.13 m y un volumen de 2.51 m<sup>3</sup>.

Fuente: <http://www.gaceta.unam.mx/20160602/mexico-blanco-de-meteoritos/>

## 8. Anexos

### 8.1 Reactivos

Reactivo	Fe°	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CoSO <sub>4</sub> * 7H <sub>2</sub> O	Ni°	Na <sub>2</sub> Y * 2H <sub>2</sub> O
Marca	J.T. Baker	Química Barsa S. de R.L.	Mallinckrodt	Sigma- Aldrich	Mallinckrodt
Forma física	Polvo metálico	Cristales verdeazulados	Cristales rojos	Alambre metálico	Cristales blancos
Grado de pureza	Químicamente Puro (Q.P.)	Q.P.	Reactivo Analítico (R.A.)	-	ACS
Pureza (etiqueta)	-	-	-	99.9 %	99.87 %

Tabla 41. Principales reactivos utilizados

Reactivo	CH <sub>3</sub> COONa *3H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	KSCN
Marca	Baker	Merck	Baker	Baker	Baker & Adamson
Forma física	Cristales blancos	Disolución amarillenta	Disolución incolora	Disolución incolora	Cristales blancos
Grado de pureza	ACS	-	ACS	ACS	ACS
Pureza (etiqueta)	99.5 %	65 %	28 – 30 %	-	99.0 %

Tabla 42. Reactivos utilizados para medio de reacción

Reactivo	KOH	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	HCl
Marca	Meyer	Baker	Laboratorio 114 de la F.Q., UNAM.	Reactivos y productos químicos finos S.A. de C.V.
Forma física	Lentejas blancas	Cristales blancos	Cristales blancos	Disolución amarillenta
Grado de pureza	ACS	ACS	R.A.	Q.P.
Pureza (etiqueta)	85 %	100 %	-	36.5 %

Tabla 43.Reactivos adicionales

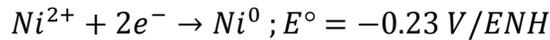
## 8.2 **Equipo**

- ❖ Balanza Analítica Mettler AE240
- ❖ Polarógrafo. Metrohm 797 Computrace.
  - Electrodo de referencia: Ag<sup>o</sup>|AgCl|KCl<sub>(ac)</sub> 3 mol/L
  - Electrodo auxiliar: Platino
  - Electrodo de trabajo: Electrodo de gota de mercurio
  - Software: 797 VA Computrace 1.2

### 8.3 Estudio del potencial condicional de Ni (II) en medio KSCN

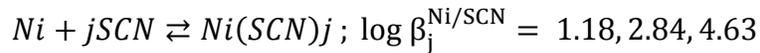
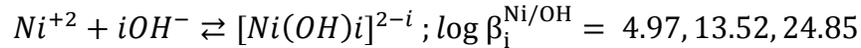
Para comprobar que los potenciales de pico encontrados concuerdan con lo que predice la teoría, a continuación se muestra un estudio sobre el comportamiento del potencial de reducción del  $Ni^{2+}$  ( $C_{Ni}=5 \times 10^{-4}$  mol/L en celda) en medio KSCN ( $C_{KSCN}=1.0$  mol/L), a pH=2, el cual presenta un  $E_p=-0.66$  V/Ag|AgCl|KCl sat.; además, dicho electrodo de referencia presenta un  $E^\circ=0.197$  V / ENH.

Se tiene la reducción del  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$  como reacción principal.



$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log [Ni^{2+}]$$

Sin embargo, también se encuentran presentes los siguientes equilibrios



A su vez, el ion tiocianato presenta un equilibrio con el protón.



Con los datos anteriores es posible realizar el siguiente balance de materia total de  $Ni^{II+}$

$$C_{Ni} = [Ni^{2+}] + [NiSCN]^+ + [Ni(SCN)_2] + [Ni(SCN)_3]^- + [NiOH]^+ + [Ni(OH)_2] + [Ni(OH)_3]^-$$

Sea  $\alpha$  el coeficiente de reacción parásita, tal que

$$\begin{aligned} \alpha_{Ni(OH,SCN)} &= \frac{C_{Ni}}{[Ni^{2+}]} \\ &= 1 + \beta_1^{Ni/SCN} [SCN^-] + \beta_2^{Ni/SCN} [SCN^-]^2 + \beta_3^{Ni/SCN} [SCN^-]^3 \\ &\quad + \beta_1^{Ni/OH} [OH^-] + \beta_2^{Ni/OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{Ni/OH} [OH^-]^3 \end{aligned}$$

Sin embargo, se ha de considerar la protonación del tiocianato en la expresión anterior, por lo que se tiene el siguiente coeficiente, donde  $[SCN']$  es la concentración de tiocianato que no reacciona para formar HSCN.

$$\alpha_{SCN/H} = \frac{[SCN']}{[SCN]} = 1 + \beta_1^{SCN/H} [H^+]$$

Ya que la concentración total de tiocianato es mucho mayor que la de níquel,  $[\text{SCN}'] \cong C_{\text{SCN}}$ , por lo tanto

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{OH},\text{SCN}')} = \alpha_{\text{Ni}(\text{SCN}')} + \alpha_{\text{Ni}(\text{OH}_2)} - 1$$

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{SCN}')} = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i^{\text{Ni}} \left[ \frac{C_{\text{SCN}}}{\alpha_{\text{SCN}(\text{H})}} \right]^i$$

Con estos datos ya es posible la determinación del potencial a diferentes valores de pH.

pH	log alfa Ni(SCN')	log alfa Ni(OH)	log alfa Ni(global)	Ni <sup>2+</sup>	E/ENH	E/Ag° AgCl KCl sat.
0	1.85	4.05E-10	1.85	7.17E-06	-0.38	-0.58
1	3.88	4.05E-09	3.88	6.69E-08	-0.45	-0.64
2	4.54	4.05E-08	4.54	1.47E-08	-0.46	-0.66
3	4.63	4.10E-07	4.63	1.20E-08	-0.47	-0.66
4	4.64	7.27E-06	4.64	1.18E-08	-0.47	-0.66
5	4.64	3.12E-03	4.64	1.17E-08	-0.47	-0.66
6	4.64	9.08E-01	4.64	1.17E-08	-0.47	-0.66
7	4.64	3.85E+00	4.70	1.01E-08	-0.47	-0.67
8	4.64	6.85E+00	6.85	7.15E-11	-0.53	-0.73
9	4.64	9.85E+00	9.85	7.19E-14	-0.62	-0.82
10	4.64	12.85	12.85	7.19E-17	-0.71	-0.91
11	4.64	15.85	15.85	7.19E-20	-0.80	-1.00
12	4.64	18.85	18.85	7.19E-23	-0.89	-1.09
13	4.64	21.85	21.85	7.19E-26	-0.98	-1.18
14	4.64	24.85	24.85	7.19E-29	-1.07	-1.27

Tabla 44. Valores de potencial para la reducción de Ni<sup>2+</sup> a diferentes valores de pH

Como podemos apreciar, el potencial predicho (E=-0.66 V/Ag|AgCl|KCl sat.) y el experimental (E=-0.66 V/Ag|AgCl|KCl sat.) tienen congruencia en el pH utilizado

#### 8.4 Determinación de constantes de formación de Ni(II) y Co(II) con DMG

Para la determinación de Ni (II) y Co(II) se probó la cuantificación simultánea de estos cationes en KF con dimetilglioxima (DMG), la cual tiene la característica de formar un compuesto poco soluble en agua con Ni(II), mientras que forma un complejo soluble con Co(II). Para asegurar que en la reacción de Ni(II) con DMG no tuviese interferencia significativa por parte de Co(II), se determinaron las constantes de formación de los metales con el ligante. Se mencionan las observaciones experimentales que se tuvieron para el caso de cada catión.

##### 8.3.1 Reacción de Ni(II) con DMG

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KF 1 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 8 adiciones de 1000  $\mu\text{L}$  de DMG valorado  $5.825 \times 10^{-4}$  mol/L y posteriormente se hicieron adiciones de Ni(II) patrón  $1.032 \times 10^{-2}$  mol/L hasta 405  $\mu\text{L}$ .

Concentración Ni(II) (mol/L)	Concentración DMG (mol/L)	[Ni(II)]/[DMG]	$i_e$ (nA)
0.00E+00	2.59E-04	0.000	1610
8.59E-06	2.59E-04	0.033	1540
2.57E-05	2.58E-04	0.100	1440
4.28E-05	2.58E-04	0.166	1310
5.99E-05	2.57E-04	0.233	1170
7.68E-05	2.57E-04	0.299	970
9.38E-05	2.57E-04	0.365	890
1.11E-04	2.56E-04	0.432	715
1.27E-04	2.56E-04	0.498	597
1.44E-04	2.55E-04	0.565	482
1.61E-04	2.55E-04	0.631	521
1.78E-04	2.54E-04	0.698	438
1.94E-04	2.54E-04	0.764	501
2.11E-04	2.54E-04	0.831	377
2.27E-04	2.53E-04	0.897	356

Tabla 45. Resultados obtenidos para la relación Ni(II)/DMG

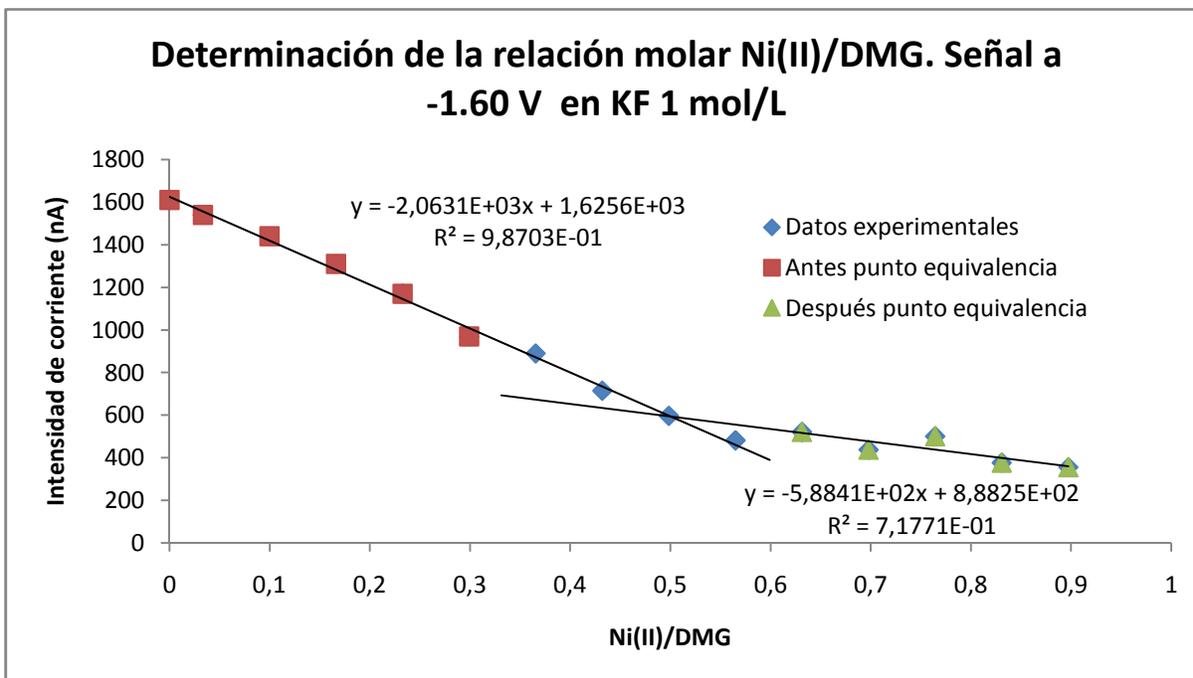


Figura 50. Es posible ver el cruce de rectas cuando la relación Ni(II)/DMG es de 0.5

A partir de la gráfica anterior se puede obtener la siguiente información:

Al igualar las rectas de los puntos antes y después del punto de equivalencia, se tiene que la fracción en la cual son iguales es a 0.498; es decir, se confirma que se necesita la mitad de la concentración de Ni(II) para alcanzar la equivalencia con la concentración de DMG, por lo que se tiene un complejo de la forma  $ML_2$ .

Puesto que la señal en -1.60 V es proporcional a la concentración de DMG libre, es posible calcular la concentración de esta especie en diferentes momentos del experimento.

Al inicio se tiene un valor de  $i_e = 1610 \text{ nA}$ , correspondiente a  $C_{DMG} = 2.59 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; en el punto de equivalencia, se tiene una  $i_e = 597 \text{ nA}$ , por lo tanto:

$$C_{DMG} = \left( \frac{597 \text{ nA}}{1610 \text{ nA}} \right) \times (2.59 \times 10^{-4} \text{ M}) = 9.60 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Ya que se conocen las concentraciones agregadas a cada momento del experimento, la concentración de ligante libre y la estequiometría de la reacción, es posible realizar el siguiente cuadro de balance de masa:

Reacción	Ni (II)	+	2 DMG	⇌	Ni(DMG) <sub>2</sub> ↓
Inicio	225μL(1.03x10 <sup>-2</sup> mol/L) = 2.32μmol		8000μL(5.82x10 <sup>-4</sup> mol/L) = 4.66μmol		-
Reacciona (teórico)	2.32μmol		4.64μmol		
Equilibrio			18225μL(9.60x10 <sup>-5</sup> mol/L) = 1.75μmol		

A partir de los datos de la tabla, es posible calcular la cantidad de DMG que reaccionó con Ni (II)

$$n_{DMG}^{reacción} = n_{DMG}^{total} - n_{DMG}^{equilibrio} = 4.66 \mu mol - 1.75 \mu mol = 2.91 \mu mol$$

Con este dato es posible calcular la cantidad de Ni (II) que reaccionó, puesto que conocemos la estequiometría de la reacción:

$$2.91 \mu mol DMG \times \left( \frac{1 \mu mol Ni (II)}{2 \mu mol DMG} \right) = 1.455 \mu mol Ni (II)$$

Por lo tanto:

$$n_{Ni(II)}^{equilibrio} = n_{Ni(II)}^{total} - n_{Ni(II)}^{reacción} = 2.32 \mu mol - 1.455 \mu mol = 0.865 \mu mol Ni (II)$$

Es posible calcular la cantidad de Ni (DMG)<sub>2</sub>↓ en el punto de equivalencia

$$n_{Ni(DMG)_2}^{equilibrio} = 2.91 \mu mol DMG \left( \frac{1 \mu mol Ni(DMG)_2}{2 \mu mol DMG} \right) = 1.455 \mu mol Ni(DMG)_2$$

Con los datos anteriores es posible realizar la siguiente tabla:

Reacción	Ni (II)	+	2 DMG	⇌	Ni(DMG) <sub>2</sub> ↓
Inicio	225μL(1.03x10 <sup>-2</sup> mol/L) = 2.32μmol		8000μL(5.82x10 <sup>-4</sup> mol/L) = 4.66μmol		-
Reacciona	1.455 μmol		2.91 μmol		1.455 μmol
Equilibrio	0.865 μmol/18225 μL = 4.75x10 <sup>-5</sup> mol/L		18225μL(9.60x10 <sup>-5</sup> mol/L) = 1.75μmol		

Para el cálculo de la constante de equilibrio condicional solo es necesario sustituir las concentraciones al equilibrio de las especies involucradas:

$$k'_{f_2} = \beta_2' = \frac{[Ni(DMG)_2 \downarrow]}{[Ni(II)][DMG]^2}$$

$$\beta_2' = \frac{1}{(4.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(9.60 \times 10^{-5} \text{ mol/L})^2} = 2.28 \times 10^{12} = \mathbf{10^{12.36}}$$



Figura 51. Reacción entre Ni (II) y DMG en medio de KF 1 mol/L.

Con la constante de formación calculada y los datos de solubilidad publicados por Caton Jr en 1966, puede estimarse la solubilidad intrínseca ( $s_0$ ):

$$s_0 = \beta_2' K_s = 10^{12.36} 10^{-17.34} = 10^{-5.02} \cong 9.55 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Es decir, se tiene en disolución cerca de  $1 \times 10^{-5}$  mol/L de Ni (II), con lo cual se hace necesario el utilizar una concentración inicial cercana a  $1 \times 10^{-3}$  mol/L para no tener un error significativo.

### **Observaciones experimentales.**

Durante el experimento, fue posible observar la formación de un compuesto poco soluble. El  $Ni(DMG)_2 \downarrow$  suele presentar un color rojo escarlata intenso en medio de  $NH_4^+/NH_3$  (muestra en el tubo de ensayo), pero en medio de KF muestra un color rosa intenso (celda polarográfica), probablemente debido a la interacción del catión metálico con los iones  $F^-$ .

### 8.3.2 Reacción de Co(II) con DMG

Se agregaron a la celda 10.0 mL de KF 1 mol/L y se midió la corriente residual. Se hicieron 5 adiciones de 40  $\mu$ L de Co (II) patrón  $1.171 \times 10^{-2}$  mol/L y posteriormente se hicieron adiciones de DMG valorado  $1.570 \times 10^{-3}$  mol/L hasta 4117  $\mu$ L.

Concentración DMG (mol/L)	Concentración Co(II) (mol/L)	[DMG]/[Co(II)]	$i_e$ (nA)
0.00E+00	2.30E-04	0.00	0
8.57E-05	2.17E-04	0.40	6036.6
1.25E-04	2.11E-04	0.59	7296.6
1.62E-04	2.06E-04	0.79	8366.6
1.98E-04	2.01E-04	0.99	9036.6
2.15E-04	1.98E-04	1.09	9266.6
2.32E-04	1.96E-04	1.18	9496.6
2.48E-04	1.93E-04	1.28	9766.6
2.79E-04	1.89E-04	1.48	10156.6
3.09E-04	1.84E-04	1.68	10356.6
3.24E-04	1.82E-04	1.78	10456.6
3.38E-04	1.80E-04	1.87	10356.6
3.51E-04	1.78E-04	1.97	10356.6
3.65E-04	1.76E-04	2.07	9956.6
3.78E-04	1.74E-04	2.17	9486.6
4.04E-04	1.71E-04	2.37	8816.6
4.28E-04	1.67E-04	2.56	8406.6
4.52E-04	1.64E-04	2.76	7866.6
4.49E-04	1.63E-04	2.76	7406.6
4.46E-04	1.61E-04	2.76	6826.6
4.43E-04	1.60E-04	2.76	6556.6
4.40E-04	1.60E-04	2.76	6456.6
4.38E-04	1.59E-04	2.76	6386.6
4.35E-04	1.58E-04	2.76	6356.6
4.31E-04	1.56E-04	2.76	6366.6

Tabla 46. Resultados obtenidos para la relación DMG/Co(II)

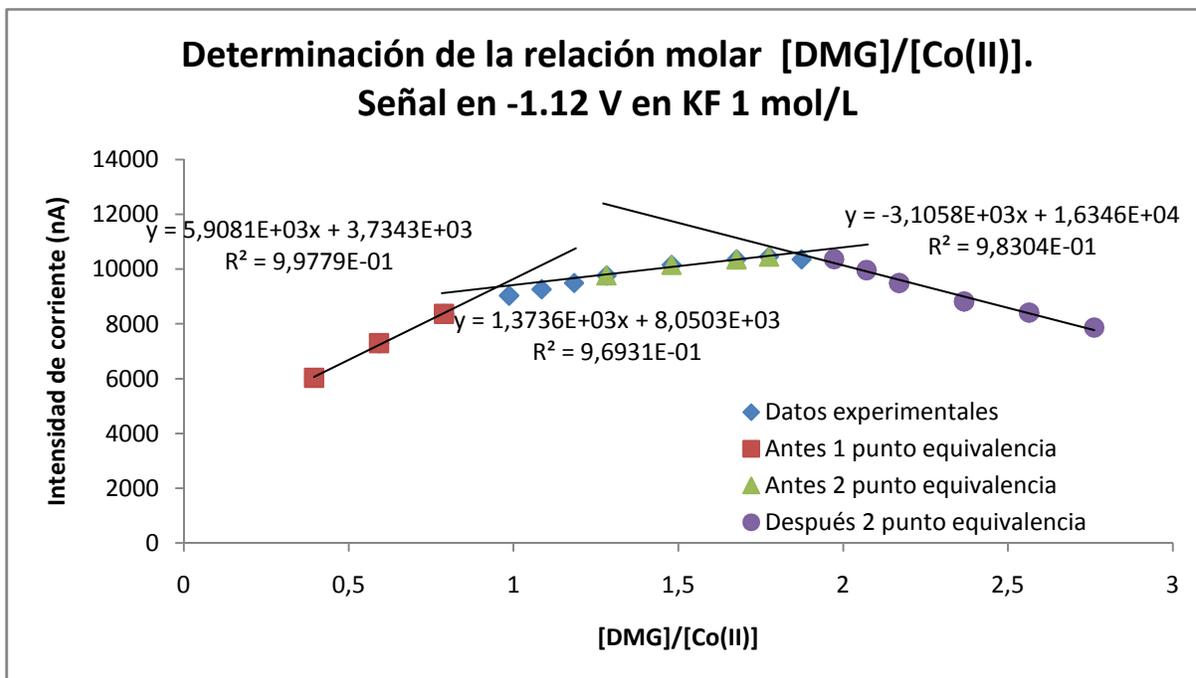


Figura 52. Las rectas se cruzan aproximadamente en 1 y 2 para la relación entre DMG y Co (II)

Al igualar las rectas de los puntos antes del primer punto de equivalencia y antes del segundo punto de equivalencia, se tiene que la fracción en la cual son iguales es a 0.952; es decir, se confirma que se necesita la misma concentración de DMG para alcanzar la equivalencia con la concentración de Co (II), por lo que se tiene un complejo de la forma ML.

A su vez, al igualar las rectas de los puntos antes del segundo punto de equivalencia y después del segundo punto de equivalencia, se tiene que la fracción en la cual son iguales es a 1.852; es decir, se confirma que se necesita el doble de DMG para alcanzar la equivalencia con Co (II), por lo que se tiene un complejo de la forma ML<sub>2</sub>.

Para determinar la fracción disociada del primer complejo, se tiene que calcular una corriente teórica y compararla con la experimental, puesto que

$$i_{d \text{ teórica}} = nk^D C_{Co(DMG)_2}$$

$$i_{d \text{ experimental}} = nk^D C_{Co(DMG)_2} (\alpha)$$

Al dividir la corriente experimental entre la teórica se obtiene  $\alpha$

Utilizando la ecuación antes del segundo punto de equivalencia y evaluando en una fracción de 0.963 se tiene la siguiente corriente teórica:

$$i_{d \text{ teórica}} = 1373.6 (0.99) + 8050.3$$

$$i_{d \text{ teórica}} = 9410.164 \text{ nA}$$

$$\alpha = \frac{i_{d \text{ experimental}}}{i_{d \text{ teórica}}} = \frac{9036.6}{9410.164} = 0.9603$$

Para la reacción



Tomando la concentración de Co (II) inicial como  $C_0$ , se tiene la siguiente constante condicional

$$k_f' = \beta_1' = \frac{[\text{Co}(\text{DMG})]}{[\text{Co}(\text{II})][\text{DMG}]} = \frac{\alpha C_0}{C_0(1-\alpha)C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{C_0(1-\alpha)^2}$$

$$\beta_1' = \frac{\alpha}{C_0(1-\alpha)^2} = \frac{0.9603}{(2.2952 \times 10^{-4})(1-0.9603)^2} = \mathbf{10^{6.42}}$$

Para calcular el del segundo complejo, se debe realizar un procedimiento similar al anterior.

Utilizando la ecuación después del segundo punto de equivalencia y evaluando en una fracción de 1.87 se tiene la siguiente corriente teórica:

$$i_{d \text{ teórica}} = -3105.8 (1.87) + 16346$$

$$i_{d \text{ teórica}} = 10538.154 \text{ nA}$$

$$\alpha = \frac{i_{d \text{ experimental}}}{i_{d \text{ teórica}}} = \frac{10356.6}{10538.154} = 0.9828$$

Para la reacción



Tomando la concentración de Co (II) inicial como  $C_0$ , se tiene la siguiente constante condicional

$$k'_{f_2} = \beta'_2 = \frac{[\text{Co}(\text{DMG})_2]}{[\text{DMG}]^2[\text{Co}(\text{II})]} = \frac{\alpha C_0}{C_0(1-\alpha)4C_0^2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha}{4C_0^2(1-\alpha)^3}$$

$$\beta'_2 = \frac{\alpha}{4C_0^2(1-\alpha)^3} = \frac{0.9828}{4(2.2952 \times 10^{-4})^2(1-0.9828)^3} = \mathbf{10^{11.96}}$$



Fig. 53. Reacción entre Co (II) y DMG en medio KF 1 mol/L

### **Observaciones experimentales.**

Durante el experimento fue posible observar un cambio de color en la disolución; desde que se hicieron adiciones de DMG fue adquiriendo poco a poco un ligero color amarillo paja, sin formación de precipitado.

### **Conclusión**

Con los datos obtenidos se puede concluir que es posible la cuantificación de Ni (II) y Co (II) en KF 1 mol/L mediante el uso de DMG, ya que primeramente se formará el complejo poco soluble de Ni (II) ( $\beta'_2=10^{12.36}$ ) sin interferencia de Co (II), debido a las diferencias en las constantes de formación ( $\beta'_1=10^{6.42}$ ); una vez complejado el Ni (II), se formarán los complejos de Co (II). No es conveniente utilizar esta metodología para la determinación de estos cationes debido a la alta acidez que tendría la meteorita debido a la digestión, ya que provocaría una reducción del dominio de electroactividad, así como la formación de HF, el cual es irritante, corrosivo y tóxico.

### 8.5 Estimación de las incertidumbres asociadas a los análisis

A continuación se muestra un ejemplo de cálculo para la estimación de la incertidumbre [Dosal, M. A. & Villanueva, M., 2008] en los análisis efectuados, tomando como modelo el porcentaje de Fe contenido en la meteorita Chupaderos.

Puesto que para el cálculo del porcentaje de Fe se realizó con el promedio de las mediciones, la incertidumbre está dada por la siguiente expresión

$$U_{\%Fe_{MCh}} = [U_A^2 + U_B^2]^{1/2}$$

La incertidumbre tipo A puede estimarse mediante la siguiente expresión

$$U_A = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Donde  $\sigma$  es la desviación estándar de las muestras analizadas y  $n$  el número de muestras

La incertidumbre tipo B puede ser estimada mediante las incertidumbres asociadas a cada una de las muestras

$$U_B = [U_{\%Fe_{MCh1}}^2 + U_{\%Fe_{MCh2}}^2 + U_{\%Fe_{MCh3}}^2]^{1/2}$$

Las fuentes de incertidumbre asociadas a cada determinación del porcentaje de Fe se estiman mediante la cantidad de Fe cuantificado mediante PDI, el volumen adicionado de muestra, el volumen de aforo de la disolución y la masa pesada de meteorita.

Puesto que la cantidad de Fe en cada una de las muestras se determinó mediante la curva de calibración por adiciones estándar, se puede estimar su incertidumbre mediante la ordenada al origen y la pendiente de la recta.

$$U_{Fe_{MCh_i}} = Fe_{MCh_i} \left[ \left( \frac{U_b}{b} \right)^2 + \left( \frac{U_m}{m} \right)^2 \right]^{1/2}$$

La incertidumbre de la ordenada al origen ( $U_b$ ) y la incertidumbre de la pendiente de la recta ( $U_m$ ) pueden obtenerse fácilmente mediante el error típico que proporciona un análisis de datos (Microsoft Office Excel 2007).

Para el volumen adicionado de muestra se tiene, por el informe de calibración, una incertidumbre de 0.83%; para el volumen de aforo se tiene como tolerancia 0.02 mL para matraz volumétrico de 10.0 mL clase A; y para la masa pesada de meteorita se toma como incertidumbre la resolución de la balanza analítica: 0.0001 g.

Con los datos proporcionados en la sección 6.5.1 se obtienen los siguientes resultados:

$$U_{\%Fe_{Mch_1}} = 88.75\%_{Fe_{Mch_1}} \left[ \left( \frac{0.17 \mu mol}{8.06 \mu mol} \right)^2 + \left( \frac{0.0083 \mu L}{50 \mu L} \right)^2 + \left( \frac{0.02 mL}{10.0 mL} \right)^2 + \left( \frac{0.0001 g}{0.1008 g} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$U_{\%Fe_{Mch_1}} = 1.88\%$$

$$U_B = [1.88\%_{Fe_{Mch_1}}^2 + 1.29\%_{Fe_{Mch_2}}^2 + 2.19\%_{Fe_{Mch_3}}^2]^{1/2} = 3.16\%$$

$$U_A = \frac{1.31}{\sqrt{3}} = 0.76\%$$

$$U_{\%Fe_{MCh}} = [0.76\%^2 + 3.16\%^2]^{1/2} = 3.2\%$$



### **Meteorita Casas Grandes**

Es una meteorita metálica encontrada en Chihuahua dentro de ruinas prehispánicas, envuelta de la misma manera que momias de la región. Actualmente se encuentra exhibido en el Museo Smithsonian en Whashington, D. C., E.U.A.

Fuente:<http://www.cronicadechihuahua.com/El-misterio-del-meteorito-metalico,39986.html>

## 9 Bibliografía

Arreguín-Molina, G. (2008) Meteoritas mexicanas. Estudio electroquímico de metales y determinación de Fe, Ni y Co en la meteorita Toluca. Tesis de Maestría. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec

Bárcena, M. (1876) On certain Mexican meteorites. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia*, 28, 122-126

Bauer, R., & Schaudy, R. (1970). Activation analytical determination of elements in meteorites, 3. Determination of manganese, sodium, gallium, germanium, copper and gold in 21 iron meteorites and 2 mesosiderites. *Chemical Geology*, 6, 119-131

Baxter, L., Bobrowski, A., Bond, A., Heath, G., Paul, R., Mrzljak, R. and Zarebski, J. (1998). Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Reduction of Dimethylglyoxime at Mercury Electrodes in the Presence of Cobalt and Nickel. *Analytical Chemistry*, 70(7), pp.1312-1323.

Bischoff, A. (2001). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*, 49(8), pp.769-776.

Buchwald, V. F. (1975). *Handbook of iron meteorites*. Berkeley: University of California Press. 465-471, 1209-1215.

Caton Jr., J. E. (1966) Solubility behavior of some copper(II)-and-nickel(II)-vic-dioximes. *Retrospective Theses and dissertations*. 5350.

Cohen, E., & Weinschenk, E. (1891). *Meteoreisenstudien*. *Annalen des Naturhistorischen Hofmuseums*, Wien, 6: 131-165.

Comelli, D., D'orazio, M., Folco, L., El-Halwagy, M., Frizzi, T., Alberti, R., Capogrosso, V., Elnaggar, A., Hassan, H., Nevin, A., Porcelli, F., Rashed, M. and Valentini, G. (2016). The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(7), pp.1301-1309.

Cooper, G. Kimmich, N., Belisle, W. Sarinana, J., Braham, K. & Garrel, L. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature*, 414(6866), pp.879-883.

Davis, A. (2005). *Meteorites, comets, and planets*. Amsterdam: Elsevier. 84-86

Dosal, M. A. y Villanueva, M. (2008) Introducción a la metrología química. Curvas de calibración en los métodos analíticos. Recuperado el 11/01/2018 de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION\\_23498.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf)

Gaffey, M. J. (2011) Mineralogy of Asteroids. In XV Special Courses at the National Observatory of Rio de Janeiro. AIP Conf. Proc. 1386, 129-169.

García, J. L. (2008) Fuentes probables de material meteorítica. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México

Goldberg, E., Uchiyama, A., & Brown, H. (1951). The distribution of nickel, cobalt, gallium, palladium and gold in iron meteorites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2(1), 1-25.

González, R., Lozano, R. Jiménez, R., & Baeza, E. (2013) Catálogo de Meteoritos del Museo Geominero, Instituto Geológico y Minero de España.

Gounelle, M. (2003) The meteorite fall at l'Aigle on april 26th 1803 and the Biot report. 66th Annual Meteoritical Society Meeting. Abstract #5251

Grady, M., Pratesi, G., & Moggi, V. (2014) *Atlas of meteorites*. New York: Cambridge University Press. 1-6

Grenier, J. W. & Meites, L. (1956). Polarographic half-wave potentials of metal ions in various supporting electrolytes. I. *Analytica chimica acta*, 14, 482-494.

Guerash-Silva, U. B. (2014). Estudio electroquímico de la purpurina. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

Haro, J. (1931). *Las meteoritas mexicanas: Generalidades sobre meteoritas y catálogo descriptivo de las meteoritas mexicanas*. México: La impresora. 7-23, 53-59.

Hawley, F. (1939). The Occurrence of Platinum in Meteorites. *Contributions Of The Society For Research On Meteorites*, 2(5), 132-137.

Kotsugi, M., Wakita, T., Karamura, N. Taniuchi, T., Ono, K., Suzuki, M., Oshima, M., Ishimatsu, N., Taniguchi, M. & Maruyama, H. (2007) Application of photoelectron emission microscopy (PEEM) to extraterrestrial materials. *Surface Science*, 601(20), 4764-4767

Lewis, J. S. (2004) Physics and Chemistry of the Solar System. *International Geophysics*, 87, 350-423.

Lovering, J., Nichiporuk, W., Chodos, A., & Brown, H. (1957). The distribution of gallium, germanium, cobalt, chromium, and copper in iron and stony-iron meteorites in relation to nickel content and structure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 11(4), 263-278

Meteoritical Society (2017) Guidelines for meteorite nomenclature. Recuperado el 03/V/2017 de [http://meteoriticalsociety.org/?page\\_id=59](http://meteoriticalsociety.org/?page_id=59)

Patterson, C. (1956) Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10, 230-237

Reyes-Salas, E., Dosal-Gómez, M., Barceló-Quintal, M., & Manzanilla-Cano, J. (2002). Simultaneous determination of nickel, cobalt, antimony, and arsenic in an aqueous sample by differential pulse polarography. *Analytical Letters*, 35(1), 123-133.

Reyes-Salas, M., Macías-Romo, C., Reyes-Salas, O., Linares C., & Ortega-Gutiérrez, F. (2008) Características observables y medibles para distinguir meteoritas de falsas meteoritas. Simposio de Metrología, Querétaro, Qro., Memorias, p. 1173 (1)-1173(5)

Rubin, A., & Grossman, J. (2010). Meteorite and meteoroid: new comprehensive definitions. *Meteoritics And Planetary Science*. 45(1), 114-122

Salinas, F. (2004). Toluca, un meteorito férreo excepcional. *¿Cómo ves? Revista de divulgación de la ciencia de la UNAM*, 6(8), 29-32.

Sánchez-Rubio, G., Villaseñor-Cabral, M. G., Obregón-Pérez, A. & Solorio-Munguía, J. (1978). Petrografía y clasificación de la meteorita Acapulco. *Revista del Instituto de Geología*. 2(2), 167-171

Sánchez-Rubio, G., Rubinovich-Kogan, R., Lozano-Santa Cruz, R., Medina-Malagón, S. & Flores, D. (2001). *Las meteoritas de México*. México: UNAM, Instituto de Geología. 7-17, 33-35, 42, 49-50, 55-57

Scott, E., Wasson, J. and Buchwald, V. (1973). The chemical classification of iron meteorites—VII. A reinvestigation of irons with Ge concentrations between 25 and 80 ppm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(8), pp.1957-1983.

Skoog, D. *et al*, (2009) *Principios de Análisis instrumental* (6ta Ed.) Ediciones Paraninfo, México. 627-658.

Skoog, D., West, D., Holler, F. & Crouch, S. (2005) *Fundamentos de Química analítica* (8va Ed.) Thomson, México, 675-703.

Skoog, D., West, D., Holler, F. & Crouch, S. (2015) *Fundamentos de Química analítica* (9va Ed.) Cengage Learning, México, 610-611, 633-641.

Wasson, J. and Kimbrell, J. (1967). The chemical classification of iron meteorites—II. Irons and pallasites with germanium concentrations between 8 and 100 ppm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(10), pp.2065-2093.

Wasson, J. (1970). The chemical classification of iron meteorites. *Icarus*, 12(3), pp.407-423.

Wisniak, J. (2012) Edward Charles Howard: Explosives, meteorites, and sugar. *Educación química*, 23(2) 230-239.