

MANUAL DE LABORATORIO DE QUIMICA DEL AGUA

Georgina Fernández Villagómez

1a. edición: enero de 1985
1a. reimpresión: agosto de 1986
2a. reimpresión: agosto de 1990



5
LAW

Prólogo

El presente manual tiene como objetivos introducir a los estudiantes en los análisis de agua y aguas residuales y auxiliar a los profesores en las prácticas del laboratorio en donde se realicen estas determinaciones

Aunque la creación de este manual fue motivada por el hecho de ayudar a la mejor comprensión y realización de las determinaciones que se llevan a cabo en el laboratorio de Química Sanitaria, es necesario advertir que su uso no se limita solamente a los estudiantes de la asignatura de Química Sanitaria, sino que puede utilizarse por todas aquellas personas que estén relacionadas con el análisis de aguas y aguas residuales a nivel técnico o profesional

Los temas que se cubren en esta primera etapa, están relacionados con el programa de teoría de la asignatura antes mencionada, con objeto de que se apliquen los conceptos vistos durante la clase

Por tal razón, el manual se divide en cinco partes; en la primera parte se utiliza la balanza analítica y se realizan determinaciones de sólidos como parte de los métodos gravimétricos, de tal manera que, mientras tanto, en la clase de teoría se alcancen a cubrir los conocimientos teóricos básicos que les permitan preparar y valorar soluciones. Tales conceptos se aplican en la segunda parte del manual. Esta primera parte finaliza con la determinación de alcalinidad y acidez que es una aplicación del equilibrio ácido-base. En la tercera parte se hacen determinaciones básicas con equipos sencillos, aplicándose además del equilibrio ácido-base el de óxido reducción, así como se ejemplifica la química de coordinación en las determinaciones colorimétricas. La cuarta parte abarca determinaciones volumétricas fundamentadas en el equilibrio en medio heterogéneo, además de las

otras dos, así como también con la formación de sustancias complejas. La quinta y última parte contiene determinaciones analíticas que se realizan con instrumentos sofisticados, los cuales requieren de cierta habilidad para su manejo por parte del analista

Para cada tema, se menciona un objetivo general y unas metas específicas, así como una breve introducción. Por otra parte, cada uno de los subtemas contiene un fundamento teórico antes del procedimiento, además de una guía para reportar resultados, evaluarlos y concluir razonamientos convenientes; con esto, no se pretende limitar al estudiante, sino orientarlo para obtener un máximo aprovechamiento del curso. Al final de cada tema, se presentan las referencias y la bibliografía relacionada con el tema

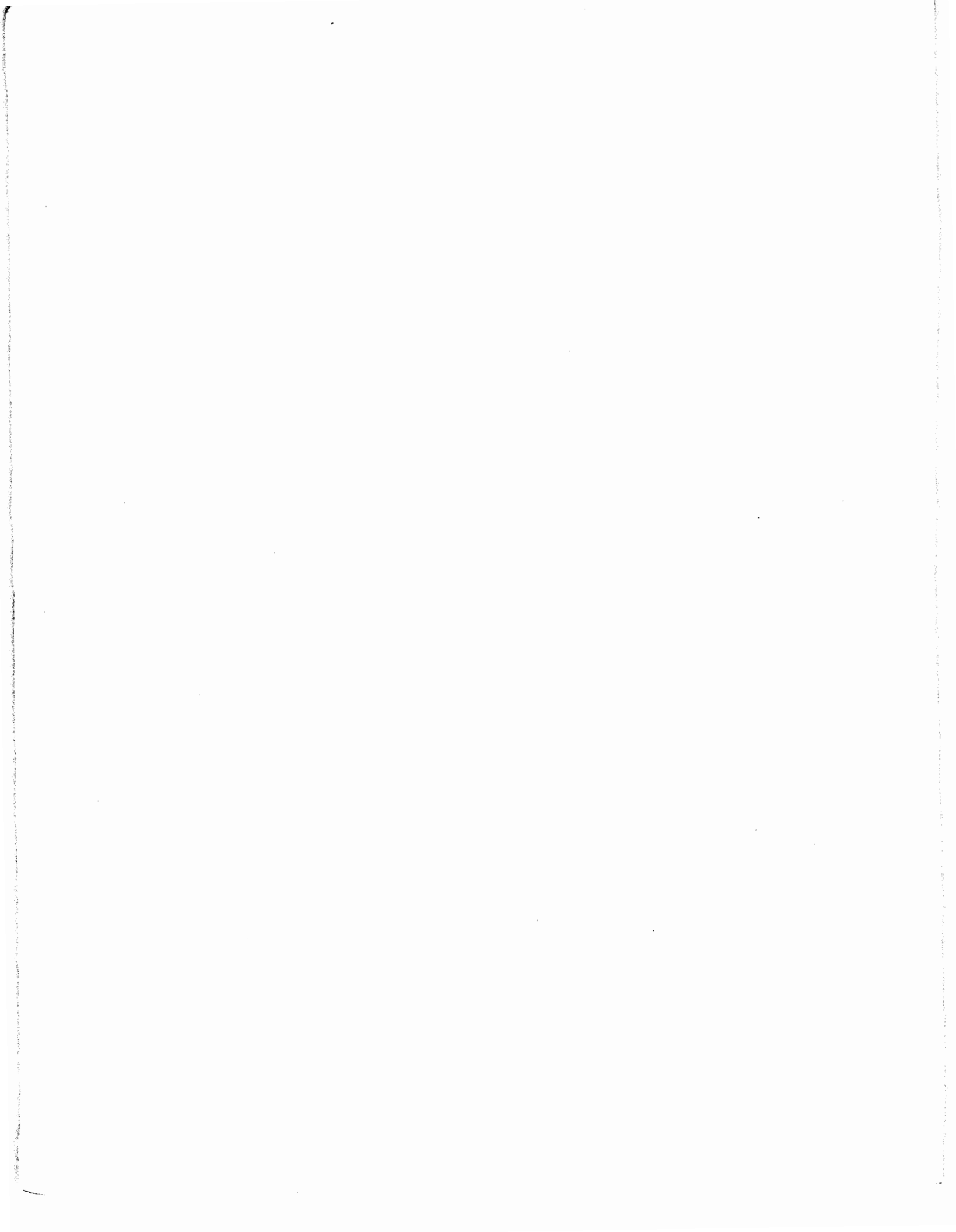
Los procedimientos están ilustrados con dibujos elaborados por la autora de manera que faciliten la realización de las prácticas. Dichos procedimientos se tomaron de los métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales de los Estados Unidos de América, los cuales se mencionan en la bibliografía

Es importante agradecer la ayuda de los estudiantes de la maestría de Ingeniería Ambiental, quienes aportaron su experiencia y habilidad para la realización de las prácticas de este manual, así como a la Srta. Margarita Eulogio Gutiérrez quien mecanografió esta edición.

Georgina Fernández Villagómez

CONTENIDO

	Págs.
1. Métodos Gravimétricos	9
1.1 Balanza analítica y su uso	10
1.2 Precisión y exactitud	13
1.3 Determinación de sólidos en aguas residuales y soluciones	15 ✓
2. Métodos Volumétricos I	22
2.1 Preparación de soluciones sólido-líquido y líquido-líquido	23
2.2 Valoración de soluciones sólido-líquido e indicadores ácido base	27 ✓
2.3 Determinación de alcalinidad y acidez	33 ✓
3. Métodos Instrumentales I	39
3.1 Potenciómetro	40
3.1.1 Medición del pH	42
3.1.2 Curvas de titulación ácido-base	46
3.2 Turbidímetros de Jackson, Hellige y Hach	51
3.2.1 Determinación de la turbiedad	53
3.3 Espectrofotómetro	58
3.3.1 Determinación de hierro	62
3.3.2 Determinación de nitrógeno amoniacal, de nitratos y nitritos	68
3.4 Conductímetro	74
3.4.1 Determinación de la conductividad de las soluciones acuosas	76
4. Métodos Volumétricos II	82
4.1 Determinación de la solubilidad del oxígeno en agua bajo diferentes condiciones de salinidad y temperatura	84
4.2 Determinación de dureza de calcio y dureza total	93
4.3 Determinación de la dosis de reactivos precipitantes	100 ✓
4.4 Determinación de condiciones de precipitación de fósforo de fosfatos	104
4.5 Obtención de la dosis óptima de coagulación al mejor pH	113
4.6 Demanda bioquímica de oxígeno	120 ✓
4.7 Demanda química de oxígeno	126 ✓
4.8 Cloración de agua residual	133 ✓
5. Métodos Instrumentales II	143
5.1 Fotómetro de flama	144
5.1.1 Determinación flamométrica de sodio y potasio	145
5.2 Espectrofotómetro de absorción atómica	150
5.2.1 Determinación espectrofotométrica de algunos metales pesados	153
Referencias y Bibliografía	163



METODOS GRAVIMETRICOS

Objetivo

Establecer generalizaciones acerca de los métodos gravimétricos, efectuando determinaciones específicas

Metas

Familiarizar al estudiante con el uso de la balanza analítica y con las técnicas para determinar sustancias por diferencias de pesos

Introducir los conceptos de precisión y exactitud, determinantes de la aplicabilidad de un método

Determinar las categorías de sólidos que comúnmente se definen en los análisis de aguas y aguas residuales

Introducción

El método gravimétrico se basa en la obtención del peso en balanza analítica del compuesto estable que contiene el elemento que se desea cuantear.¹ El experimento ilustra los principios para la obtención de una buena pesada empleando la balanza analítica, con la cual se experimenta al obtener el peso de varias perlas de vidrio, y una vez que se tienen cuando menos 30 datos, se procede a realizar un tratamiento estadístico de dichos datos para introducir el concepto de precisión y el de exactitud. Por último, en la tercera parte, se demuestran las técnicas de separación y categorización que se utilizan para definir los diferentes tipos de sólidos en aguas residuales. Se determinarán

sólidos de acuerdo a las definiciones que menciona el Standard Methods², y se refiere a la materia que permanece como residuo después de evaporar una muestra de agua y secarla a una temperatura definida. Sólidos totales incluyen sólidos no filtrables (suspendidos) o sea la porción de sólidos totales que permanecen en el filtro, y sólidos filtrables (disueltos), la porción de sólidos totales que pasan a través del filtro. Es importante mencionar que las determinaciones de sólidos no se sujetan a los criterios usuales de exactitud, debido a la naturaleza de las muestras que se analizan y el equipo y materiales que se emplean en la determinación. En los métodos gravimétricos se debe de tener especial cuidado desde el momento en que se pone el material a peso constante hasta cuando se decide que se ha llegado al peso final de la determinación

1.1 Balanza analítica y su uso³

La balanza electrónica es el instrumento analítico más importante. Está dotada de una alta relación de capacidad a la sensibilidad; se pueden pesar hasta 200 g con una aproximación de 0.1 mg. La balanza analítica es un instrumento un tanto delicado que no soporta malos tratos pero que con los cuidados adecuados, presta excelentes y largos servicios

Reglas generales para el uso de la balanza

- a) Los botones de disparo deben manejarse lentamente para no deteriorar sus soportes; así como también una vez disparado el botón, debe dejarse que el platillo se detenga suavemente por sí solo
- b) El botón de disparo y el platillo deben estar en reposo cuando la balanza no se utiliza y cuando se colocan o se retiran objetos del platillo. No deben quedar objetos en el platillo cuando no está utilizándose la balanza

c) Para pesar un objeto, éste debe de estar limpio, seco y a la temperatura ambiente

d) Solamente se pueden colocar directamente en el platillo de la balanza objetos de vidrio, porcelana, plástico o metal. Los sólidos pulverulentos se pesan en un vidrio de reloj o en un papel satinado, o por diferencia en un pesafiltros; los líquidos se pesan solamente en frascos tapados o en matraces. Cualquier cantidad de sólido que caiga accidentalmente en el platillo o en la caja de la balanza, debe limpiarse inmediatamente con un pincel o cepillito suave

e) Colocar el objeto a pesar en el centro del platillo, para evitar vibraciones cuando se suelte el platillo

f) No recargar las balanzas, pues tienen generalmente una capacidad máxima de 200 g, pero es raro que se requiera pesar objetos de más de 50 g en los trabajos ordinarios de laboratorio

g) Efectuar todos los ajustes finales y lecturas con la caja de balanza cerrada para evitar perturbaciones o corrientes de aire

h) No debe hacer por su cuenta ajustes en el mecanismo de la balanza, sino comunicar cualquier defecto de funcionamiento a los laboratoristas

i) Controlar por duplicado cada pesada y anotar el peso inmediatamente

j) Una vez que se ha terminado de pesar, la balanza debe quedar en cero, con la caja de balanza cerrada y tapada con su bolsa de plástico, para impedir la entrada de polvo que pueda dañar su finísimo mecanismo

Práctica de la pesada

- a) Comprobación de la nivelación.- Cada cierto tiempo, durante el uso de la balanza, se debe comprobar el nivel. Si la burbuja del nivel no está exactamente centrada en el círculo, ajustar atornillando los niveladores de la base, hasta que el nivel esté centrado exactamente en dicho círculo
- b) Comprobación del cero.- Dar el disparo total (botón rojo) y observar la escala de proyección. Si el trazo del cero, no está centrado en la escala, girar lentamente el mando del ajuste del cero hasta que dicho trazo quede centrado. El punto cero debe comprobarse cada vez que se use la balanza
- c) Pesada de un objeto.- El operador debe estar seguro de que la balanza esté apagada y entonces colocar el objeto (crisol, vidrio de reloj o pesafiltros), en el centro del platillo. Oprimir el botón de disparo parcial (verde). Girar el botón de pesos que corresponda para añadir un peso mayor que el del objeto, hasta que la escala de proyección cambie de dirección respecto al cero (indicado + ó -), y después volver el mando hasta la siguiente posición inferior. Por ejemplo, si se estima que el objeto pesa unos 15 g, girar el botón de las decenas, para añadir 10 g (observar la escala) y después a la posición 20 g; si ahora la escala se mueve en dirección opuesta, volver a la posición 10 g. Entonces hágase girar el control de los pesos más bajos (1,2,3, etc.) hasta que la escala cambie de dirección y retroceda una posición. Cuando se haya utilizado la pesa menor que puede manejarse con los botones, hacer girar el mando del botón del disparo completo (luz roja). Si el índice de la escala no queda exactamente en un trazo de la misma, hágase girar el mando de la escala micrométrica que se encuentra a la derecha de la balanza, hasta que el trazo inmediatamente inferior de la graduación en la escala óptica coincida con el centro. El peso del objeto es la suma de los pesos indicados en los mandos de pesas

con los pesos que aparecen en la escala de proyección y en la escala del micrómetro. Anotar el peso. Apague la balanza, póngase en cero los mandos de control de pesas (uno por uno), retírese el objeto, ciérrase la caja de balanza y ponga su funda correspondiente

NOTA: Los mandos de control de las pesas, deben moverse lentamente, de unidad en unidad, no deben hacerse girar rápidamente

1.2 Precisión y exactitud

Procedimiento

Una vez que se han reconocido las partes de la balanza y su funcionamiento, pese un vidrio de reloj y anote el valor correcto. Ponga sobre el vidrio de reloj una perla de vidrio y anote el peso correcto

Resultados

1. Anote los resultados de todo el grupo, cada alumno debe pesar perlas diferentes para obtener cerca de 30 datos
2. Tomando en cuenta que la precisión se refiere a la reproducibilidad de un método cuando se repite en una muestra homogénea, bajo condiciones controladas y que la precisión se puede representar por la desviación estandar (σ), obtenga la precisión de la máquina que elabora las perlas de vidrio
3. Determine el valor promedio de los resultados obtenidos y reporte exactitud del procedimiento para la elaboración de las perlas de vidrio, sabiendo que: exactitud, se refiere a la relación entre la cantidad de un componente medida por el método de prueba y la cantidad actualmente presente, (promedio)

4. Grafique los resultados colocando en el eje de las ordenadas los pesos de cada una de las perlas, y en el de las abscisas el número correspondiente a la pesada
5. Fije los límites de control superior e inferior en la gráfica
6. Obtenga el rango (diferencia entre el mayor y el menor de los datos)
7. Tomando como mínimo cinco intervalos de clase, elabore un histograma y un polígono de frecuencias acumuladas u ojiva

Evaluación de resultados

1. Mencione qué tan precisa o tan exacta resultó la máquina que elaboró las perlas
2. Si no está tomando en cuenta algún dato, explique la razón
3. Explique la importancia de considerar límites superiores e inferiores cuando se tiene una muestra como la considerada

Conclusiones

1. Mencione si el objetivo del experimento se alcanzó, justifique su respuesta
2. Diga cuáles conceptos fueron nuevos o se reafirmaron
3. Enumere los errores que se cometieron o se pueden cometer al hacer uso de un instrumento tan preciso como es la balanza analítica

1.3 Determinaciones de sólidos en aguas residuales y soluciones

Se proporcionarán las siguientes muestras:

Número de muestra	Constituyentes	Concentración, mg/L
1	Glucosa	500
	Cloruro de sodio	500
	Carbonato de sodio	500
	Bentonita	250
2	Glucosa	500
3	Carbonato de sodio	500
4	Cloruro de sodio	500
5	Bentonita	500
6	Aguas negras domésticas sedimentadas	
7	Agua de la llave	

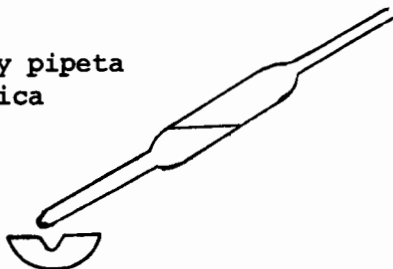
Lleve a cabo los siguientes análisis⁴:

- . Muestra 2: sólidos disueltos totales, utilizando temperaturas de secado de 103 °C y 180°C y sólidos disueltos volátiles (550°C)
- . Muestra 3: sólidos disueltos totales utilizando temperaturas de secado de 103 °C y 180 °C y sólidos disueltos volátiles (550 °C)
- . Muestra 4: igual que la muestra 3
- . Muestra 5: sólidos suspendidos totales por filtración utilizando una temperatura de secado de 103 °C y sólidos suspendidos volátiles (550 °C)
- . Muestras 1, 6 y 7: todas las determinaciones de sólidos

Procedimiento gráfico específico para la determinación de sólidos

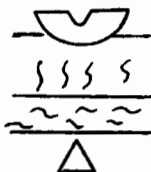
Sólidos totales (STT)

Cápsula y pipeta volumétrica



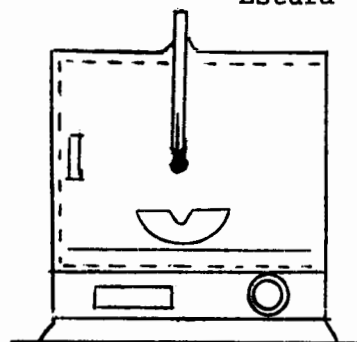
Cápsula a peso constante + 20 mL de muestra

(1)



(1') se evapora parte del agua en "baño maría" hasta sequedad

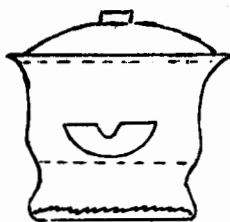
Estufa



secar a 103 °C durante 1 h

(2)

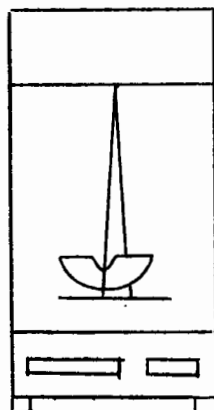
Desecador



se seca y enfría durante 20 minutos

(3)

Balanza

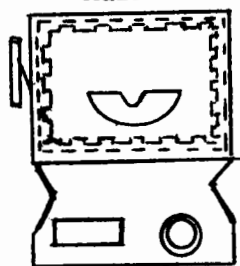


se pesa ya frío (4)

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de S. totales} = \frac{\text{mg residuo} \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

Sólidos fijos y volátiles (STF y STV)

Mufla



se calcinan a 600 °C de 10 a 15 minutos

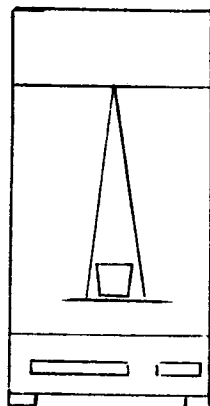
(5)

se repite (3) y (4)

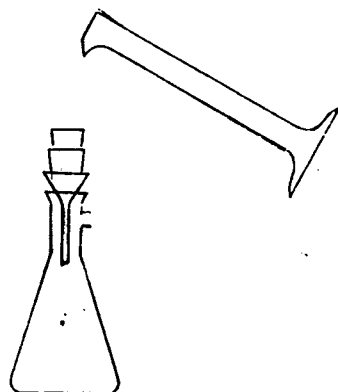
$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de S. fijos} = \frac{\text{mg residuos} \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de S. volátiles} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de S.T.} - \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de fijos}$$

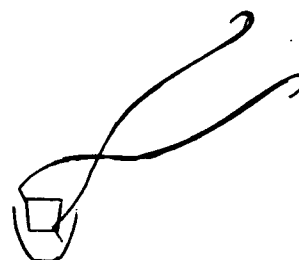
Sólidos suspendidos (SST) o no filtrables



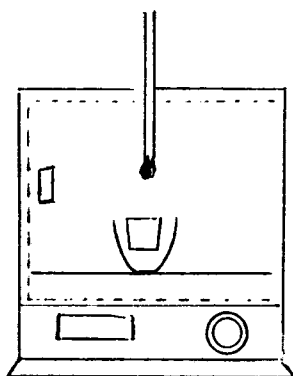
Pesar el filtro
Gooch
(5)



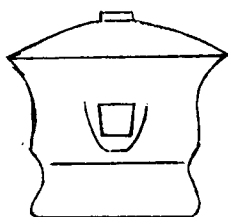
Filtrar 50 mL
de la muestra
(6)



Se introduce en un
crisol
(7)



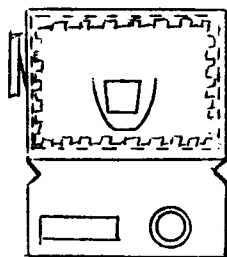
Secar a 105-103°C
durante 1 hora
(8)



Se seca y enfría
durante 30 minutos
(9)
repetir (5)

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de SST} = \frac{\text{mg del residuo} \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

Sólidos suspendidos fijos y volátiles (SSF y SSV)



Calcinar a 600-550°C
de 15 a 20 minutos
(10)

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de SSF} = \frac{\text{mg del residuo} \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de SSV} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de SST} - \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de SSF}$$

Deje enfriar parcialmente
poniendo el crisol dentro
de una estufa durante unos
5 minutos
se repite (9) y (5)

Sólidos disueltos o filtrables

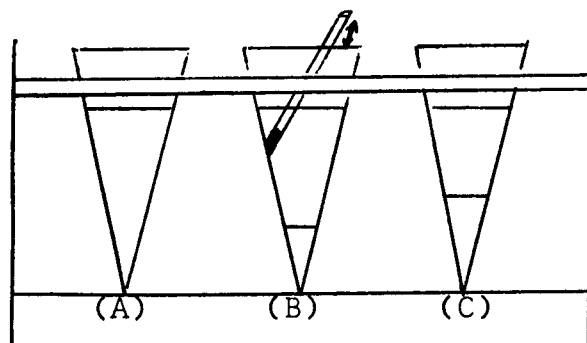
Los sólidos disueltos o filtrables pueden obtenerse tomando una muestra de el filtrado obtenido en el punto (6) y siguiendo los pasos del (1) al (4) pero con una temperatura de 180 °C o utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Sólidos disueltos totales (SDT)} = \text{STT} - \text{SST}$$

$$\text{Sólidos disueltos fijos (SDF)} = \text{STF} - \text{SSF}$$

$$\text{Sólidos disueltos volátiles (SDV)} = \text{STV} - \text{SSV}$$

Sólidos sedimentables SSe



Soporte con conos de Imhoff

- A. Llenar el cono de Imhoff hasta la marca de un litro (agitar la mezcla antes de llenar el cono)
- B. Transcurridos 45 min se frotran suavemente con una varilla las paredes del cono
- C. Después de 15 min se hace la lectura en mL/L

Resultados

1. Presentar los datos en forma tabular

Evaluación de resultados

1. ¿Qué puede inferir acerca de los resultados obtenidos con los resultados esperados?
2. Los resultados obtenidos están en función de una serie de factores; mencione algunos de ellos

Conclusiones

1. ¿El objetivo de la práctica se alcanzó total o parcialmente?
¿Por qué?
2. Diga cuáles conceptos fueron nuevos o se reafirmaron
3. Enumere los errores que se cometieron o se pudieron haber cometido en la determinación de las diversas categorías de sólidos

Aparatos

- . Balanza analítica con aproximación de 0.1 mg
- . Estufa 103-105 °C
- . Mufla 550 ± 50 °C
- . Filtro fibra de vidrio, prelavar y secar antes de utilizarlo
- . Equipo de filtración, matraz de filtración y bomba de vacío
- . Pinzas para crisol y cápsula
- . Crisoles y cápsulas de porcelana o de preferencia de aluminio
- . Mesa de vapor
- . Desecadores
- . Vidrio de reloj

Reactivos

- . Glucosa
- . Cloruro de sodio
- . Carbonato de sodio
- . Bentonita

Preparar aproximadamente 200 mL por grupo de estudiantes de cada una de las soluciones que se mencionan en el párrafo relativo al procedimiento, además de las aguas negras domésticas sedimentadas y del agua de la llave. Se requiere que los reactivos sean secados previamente en la estufa

Referencias

- 1 OROZCO D. Fernando. Análisis químico cuantitativo. Porrúa, México, 1981 p. 5
- 2 Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association: American Water Works Association; Water Pollution Control Federation 15a. ed. Washington D.C.: American Public Health Association. 1981 pp. 90-99
- 3 CEDILLO M. Ma. del Carmen, Graciela Delgadillo G., Georgina Fernández V., Frida Ma. León R. Manual de laboratorio. Química I para la carrera de Ingeniería Agrícola. Escuela Nacional de Estudios Profesionales. Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México, 1979, pp. 19-20
- 4 STANDARD methods for the examination of water and wastewater, op. cit. pp. 90-99

Bibliografía

1. AYRES Gilbert H. Análisis químico cuantitativo. Harla, México, 1975. 740 p

2. OROZCO D. Fernando Análisis químico cuantitativo. Porrúa, México, 1981. 448 p.

3. Standard methods for the examination of water and wastewater
American Public Health Association; American Water
Works Association: Water Pollution Control Federation
15a. ed. Washington D.C. : American Public Health
Association 1981. 1134 p.

METODOS VOLUMETRICOS II

Objetivo

Estudiar el mecanismo general de valoración de soluciones acuosas

Metas

- . Dar a conocer las diversas expresiones de concentración
- . Ejemplificar las bases que sustentan la valoración de soluciones
- . Determinar alcalinidad y acidez por métodos volumétricos

Introducción

Los métodos volumétricos requieren de la medida del volumen de una fase relacionada cuantitativamente con el constituyente buscado. Para el caso de las reacciones efectuadas en soluciones acuosas, se efectúa la medida del volumen de una disolución de concentración conocida, necesaria para consumir exactamente el constituyente buscado o con otra sustancia equivalente químicamente a él. Así, se lleva a cabo una reacción con estequiometría definida, a la que se le puede determinar el punto final utilizando un indicador adecuado o por métodos electrométricos¹

Este experimento se inicia con la preparación de las soluciones, partiendo de solutos sólidos y líquidos, tomando en cuenta las dificultades que se presentan en el momento de efectuar una disolución, y más tarde en su valoración. Se pone de manifiesto

la importancia que tiene la preparación de soluciones sobre todo, tomando en consideración que se van a utilizar posteriormente para realizar determinaciones más específicas como son la alcalinidad y la acidez del agua, tal valor tiene implicaciones al definir su calidad, así como los tratamientos o usos a que se destine dicha agua; por esta razón, es muy importante la buena preparación de las soluciones empleadas en el laboratorio

2.1 Preparación de soluciones sólido-líquido y líquido-líquido: para preparar una solución es necesario conocer la concentración a la que se requiere, de acuerdo a las diferentes maneras de dar a conocer la cantidad del soluto (fase dispersa), en el solvente (fase dispersante). Las expresiones más comunes son las siguientes².

I. De acuerdo a la cantidad de soluto: (en forma cualitativa)

- a) Saturadas
- b) Sobresaturadas

II. De acuerdo al estado de agregación de los elementos que la componen:

<u>Soluto</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Ejemplo</u>
gas	gas	N ₂ y O ₂ en el aire
líquido	gas	vapor de agua en el aire
sólido	gas	vapor de I en el aire
gas	líquido	CO ₂ en agua
líquido	líquido	etanol en agua
sólido	líquido	cloruro de sodio en agua
gas	sólido	H ₂ en Pd
líquido	sólido	Hg en Au
sólido	sólido	Ag en Pb

III. De acuerdo a la concentración de soluto (expresada cuantitativamente):

- a) Normales c) Molales e) Fracción Molar
 b) Molares d) Porcentuales: peso y volumen
 (Dentro de las más utilizadas)

Resumen de los sistemas más empleados en análisis cuantitativo, para indicar la concentración de las soluciones

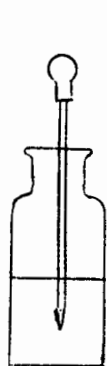
<u>Sistema</u>	<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
Normal	N	$\frac{\text{equivalente de soluto}}{\text{litros de disolución}}$
Molar	M	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$
Molal	m	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{Kg de solvente}}$
Fracción Molar	X	$\frac{\text{número de moles parciales}}{\text{número de moles totales}}$
		$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_t}$
		n = número de moles
% en peso	%P	$\frac{\text{gramos de soluto} \times 100}{\text{g de solvente} + \text{g de soluto}}$
% en volumen	%V	$\frac{\text{litros de soluto} \times 100}{\text{litros de solución}}$
partes por millón	ppm	$\frac{\text{mg de soluto}}{\text{Kg de disolución}}$
	ó	$\frac{\text{mg de soluto}}{\text{litros de disolución}}$

Procedimiento

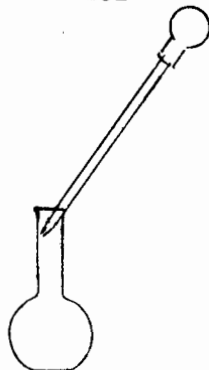
Prepare las soluciones de HCl, Na₂CO₃ y NaOH de acuerdo al procedimiento gráfico. Tome en cuenta todas las precauciones necesarias para el manejo de los reactivos, así como para el uso de la balanza; recuerde que las lentejas de NaOH son corrosivas y el HCl es un ácido muy peligroso.

Las concentraciones de los reactivos están indicadas en la parte correspondiente

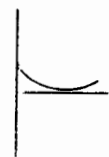
Procedimiento Gráfico
Preparación de la solución de HCl



(1) Mida los mLs de HCl necesarios

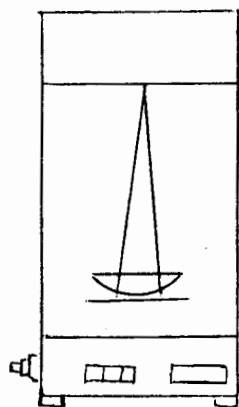


(2) Colóquelos en un matraz aforado de 100 mL (que contenga 20 mL de H₂O destilada)

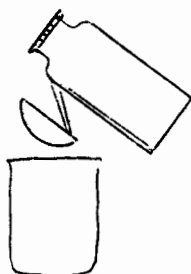


(3) Lleve a la marca con agua destilada (aforar)

Preparación de la solución de Na₂CO₃



(4) Prepare una solución 0.010 M de Na₂CO₃ pesando en un vidrio de reloj la cantidad necesaria



(5) Disuelva el Na₂CO₃ pesando con agua destilada (en un vaso pequeño)



(6) Transfiera a un matraz de 100 mL, y afore

Preparación de la solución de NaOH

Se siguen los mismos pasos que en el caso de la solución de Na₂CO₃

Resultados

Reporte los cálculos necesarios para preparar las soluciones a las concentraciones requeridas:

NaOH	0.05M, 100 mL
HCl	0.01M, 100 mL
Na ₂ CO ₃	0.01M, 100 mL

Evaluación de resultados

Mencione cuántas cifras significativas tomó en cuenta en el momento de realizar los cálculos, y si fue posible llevarlas a la práctica con los instrumentos que se tienen en el laboratorio

Conclusiones

1. Mencione si el objetivo del experimento se alcanzó; justifique su respuesta
2. Diga cuáles conceptos fueron nuevos o se reafirmaron
3. Enumerar los errores que se cometieron o se pueden cometer al hacer uso de las buretas, pipetas volumétricas y graduadas, matraces, etc. y errores personales así como de manejo de reactivos

2.2 Valoración de soluciones acuosas indicadores ácido-base

En el análisis volumétrico, la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta, midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra

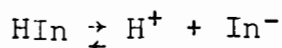
sustancia equivalente químicamente. El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina valoración. La disolución de concentración conocida es una disolución patrón, que puede prepararse de forma directa o por normalización mediante reacción con un patrón primario. El punto final de la valoración se aprecia con un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimando mediante un indicador; este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de la sustancia buscada, es decir en el punto estequiométrico de la reacción³

Para este caso, se van a realizar valoraciones ácido-base lo cual implica "reacciones de neutralización". Una reacción de neutralización se caracteriza porque reaccionan siempre un ácido y una base, para formar alguna sal y agua. Dado que un equivalente químico de un ácido reacciona con un equivalente químico de una base y que el equivalente químico se obtiene multiplicando la normalidad de la solución por su volumen, se puede utilizar la siguiente ecuación para obtener la concentración de la sustancia que se está valorando: $N_1 V_1 = N_2 V_2$

(1) ácido , (2) base

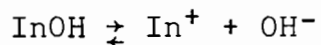
Las sustancias utilizadas como indicadores en las valoraciones de neutralización son ácidos o bases débiles cuyos iones tienen un color diferente del de las formas sin disociar⁴

Para un indicador ácido-base HIn, su disociación sería la siguiente⁵:



forma ácida forma alcalina

y para un indicador ácido-base, representado por InOH la disociación sería:

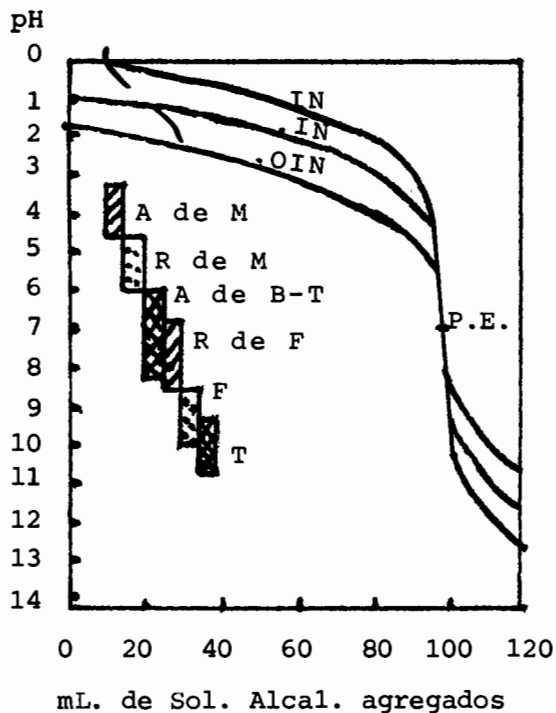


forma forma
alcalina ácida

Para elegir un indicador adecuado a la reacción son importantes diversas condiciones, como pueden ser⁶:

- a) Que el intervalo de viraje coincida con, o comprenda el pH del punto estequiométrico de la valoración
- b) Debe de utilizarse una cantidad pequeña de indicador debido a la coloración tan intensa que imparten a la solución
- c) El primer cambio de color detectable del indicador deberá tomarse como punto final de la valoración

CURVAS DE NEUTRALIZACION⁷

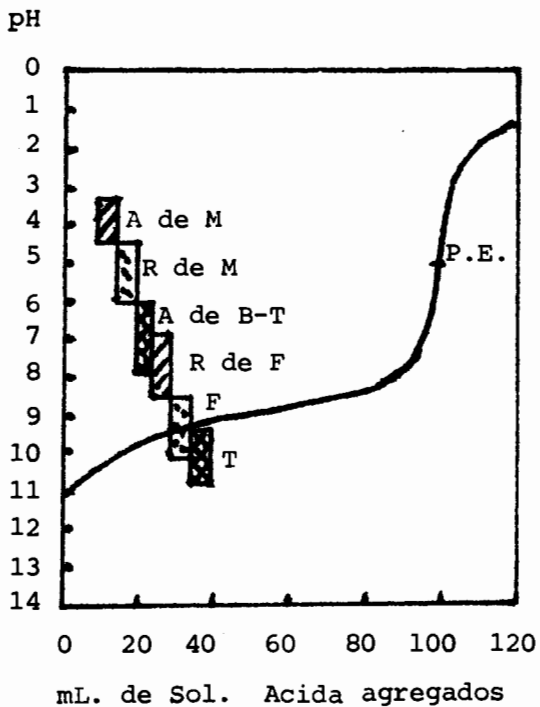
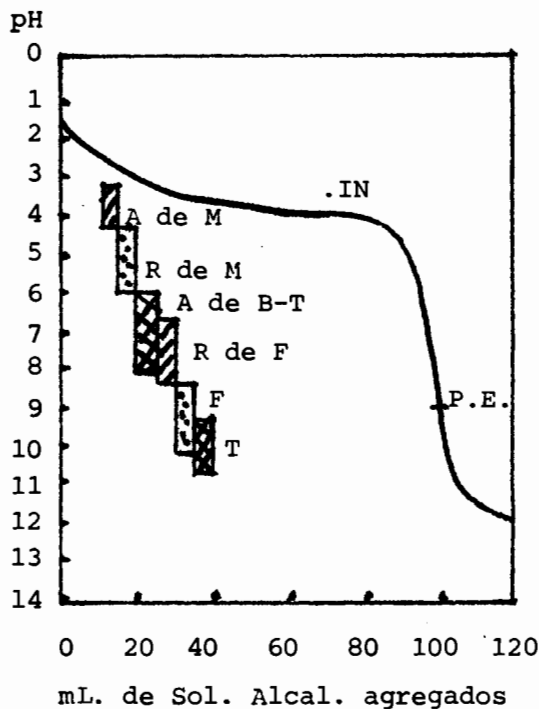


CURVAS DE TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE

(HCl 1. N, 0.1 N y 0.01 N con NaOH 1. N, 0.1 N y 0.01 N)

CURVA DE TITULACION DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE

(Acido acético 0.1 N, con hidróxido de sodio 0.1 N)



CURVA DE TITULACION DE BASE DEBIL CON ACIDO FUERTE

(hidróxido de amonio 0.1 N, con ácido clorhídrico 0.1 N)

Procedimiento

- 1) Utilizando el procedimiento gráfico, valore primero el HCl preparado, tomando como solución valorada al Na_2CO_3 ; utilizando una alicuota de 20 mL y como indicador el anaranjado de metilo (vire de amarillo a canela)
- 2) Valore el NaOH preparado tomando ahora como solución valorada al HCl con la concentración que le resultó en el punto 1), utilizando una alicuota de 20 mL y como indicador la fenolftaleína (vire de rojo violeta a incoloro)

NOTA: para esta práctica, realice las valoraciones por duplicado o por triplicado si lo requiere

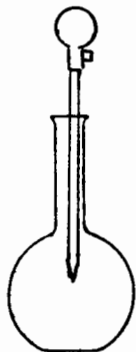
Resultados

Reporte los cálculos necesarios utilizando la fórmula de $N_1V_1=N_2V_2$; preséntelos en forma tabular

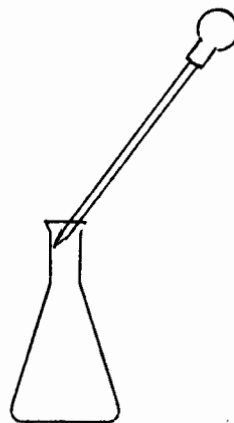
Evaluación de resultados

- 1) Mencione qué datos tomó para sustituirlos en la fórmula (primer dato, segundo dato o promedio de las valoraciones). Justifique su respuesta
- 2) ¿Los valores resultantes fueron los esperados para las soluciones preparadas? ¿El error cometido entre lo obtenido y lo esperado es menor del 10%?

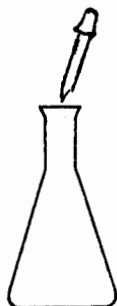
Valoración



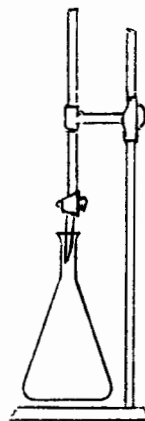
(7) Tome una alicuota de la muestra



(8) Transfiera a un matraz Erlenmeyer



(9) Agregue el indicador adecuado



(10) Valore la solución adicionando pequeñas porciones del titulante a la solución hasta el cambio de coloración al indicador

Conclusiones

- 1) Diga qué errores se cometieron en la valoración de las soluciones y si se aceptan con los valores obtenidos
- 2) Mencione si los objetivos planteados se cumplieron

2.3 Determinación de alcalinidad y acidez

La alcalinidad total de un agua es su capacidad cuantitativa para neutralizar un ácido, o la cantidad de ácido que se requiere por litro para disminuir el pH a un valor aproximado de 4.3.

La acidez total de un agua, por el contrario, se refiere a su capacidad cuantitativa para neutralizar una base, o a la cantidad de base que se requiere por litro para aumentar el pH a un valor aproximado de 8.3⁸

La alcalinidad de un agua se debe principalmente a la presencia de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, en ocasiones a boratos, fosfatos y silicatos que pueden estar también disueltos en el agua. Cuando un agua superficial presenta alcalinidad a la fenolftaleína, es un indicio de que el agua está contaminada, ya que un agua natural no debe de tener hidróxidos⁹. La acidez de un agua se debe básicamente a la presencia de ácidos minerales fuertes, ácidos débiles, como el carbónico y el acético, y a sales hidrolizables tales como el sulfato de hierro y aluminio. Un valor alto de acidez en el agua, implica corrosividad en las tuberías que la conducen y alteración en los procesos biológicos y químicos de los sistemas de tratamiento de agua¹⁰

Procedimiento

- 1) Determine la acidez al anaranjado de metilo y la acidez

total (o acidez a la fenolftaleína) en las muestras que se le proporcionan, de acuerdo al procedimiento gráfico de valoración, utilizando como titulante NaOH, 0.02N¹¹

- Determine la alcalinidad total (o al anaranjado de metilo), y la alcalinidad a la fenolftaleína, de acuerdo al procedimiento gráfico de valoración, utilizando como titulante H₂SO₄ 0.02N¹², así como la acidez total y la acidez al anaranjado de metilo

Resultados

- Presente en forma tabular los resultados obtenidos en las determinaciones, utilizando para acidez la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{mg de acidez como CaCO}_3}{\text{L}} = \frac{(\text{V.N}) \text{ NaOH} \times 50000}{\text{Vol de muestra}}$$

y para alcalinidad

$$\frac{\text{mg de alcalinidad como CaCO}_3}{\text{L}} = \frac{(\text{V.N}) \text{ H}_2\text{SO}_4 \times 50000}{\text{Vol de muestra}}$$

- Con los resultados obtenidos, obtenga la concentración de OH⁻, CO₃⁼ y HCO₃⁻ como CaCO₃ de acuerdo a las siguientes relaciones¹³

Resultados de la titulación	Alcalinidad de OH ⁻ como CaCO ₃	Alcalinidad de CO ₃ ⁼ como CaCO ₃	Alcalinidad de HCO ₃ ⁻ como CaCO ₃
AF=0	0	0	AT
# AF < ½ AT	0	2AF	AT-2AF
C AF = ½ AT	0	2AF	0
AF > ½ AT	2AF-AT	2(AT-AF)	0
H AF = AT	AT	0	0

Evaluación de resultados

1. Evalúe los resultados obtenidos de alcalinidad y acidez; y diga qué tipo de iones pueden estar presentes en esas soluciones
2. Para cada una de las soluciones tituladas, explique a qué se debe que las concentraciones de OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- sean algo diferentes de las indicadas en las etiquetas de los frascos que las contienen. ¿Son los cambios consistentes con el desprendimiento o absorción de CO_2 ? ¿Están las soluciones iniciales subsaturadas o sobresaturadas respecto a las concentraciones de CO_2 atmosférico?

Conclusiones

1. Mencione si fueron alcanzadas las metas y objetivo de la práctica
2. Diga cuáles conceptos se aprendieron o reafirmaron al realizar esta práctica
3. Enumere los errores más comunes que se pueden cometer en las determinaciones de acidez y alcalinidad

Aparatos

- . Balanza analítica con aproximación de 0.1 mg
- . Buretas y pipetas
- . Vidrio y reloj
- . Espátula
- . Matraces Erlenmeyer
- . Pinzas para buretas
- . Soporte universal

Reactivos

- . HCL concentrado
- . NaOH lentejas
- . Na_2CO_3 grado reactivo secado al $40\text{ }^\circ\text{C}$ (disolverlo en H_2O destilada hervida y fría)
- . Soluciones indicadoras de fenolftaleína y naranja de metilo
- . Muestras que contengan las siguientes concentraciones:

- 1) Diluir 3 mL de NaOH 1M a 1 litro con agua destilada ($[\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-3}\text{M}$)
- 2) Diluir 3 mL de NaOH 1M y 3 mL de NaHCO_3 1M a 1 litro con agua destilada ($[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \times 10^{-3}\text{M}$). El NaHCO_3 es 1M
- 3) Diluir 3 mL de NaHCO_3 1M a 1 litro con agua destilada ($[\text{HCO}_3^-] = 3 \times 10^{-3}\text{M}$)
- 4) Diluir 5 mL de NaOH 1M y 3 mL de NaHCO_3 1M a 1 litro con agua destilada ($[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \times 10^{-3}\text{M}$)
- 5) Diluir 3 mL de NaOH 1M y 1 mL de NaHCO_3 1M a 1 litro con agua destilada ($[\text{HCO}_3^-] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-3}\text{M}$)

(Se requieren aproximadamente 250 mL de cada una de las soluciones de muestra por grupo de estudiantes)

- . Soluciones valoradas de NaOH 0.02 y de H_2SO_4 0.02 N¹⁴

Referencias

- ¹ AYRES, Gilbert H. Análisis químico cuantitativo. Ed. Harla, México, 1975. p. 17

- ² CEDILLO, M. Ma. del Carmen, Graciela Delgadillo G., Georgina Fernández V., Frida Ma. León R. Manual de laboratorio. Química 1, para la carrera de Ingeniería Agrícola. Escuela Nacional de Estudios Profesionales, Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México, 1979. pp. 32-33
- ³ AYRES, Gilbert H. Op. cit. p. 279
- ⁴ Ibid. p. 282
- ⁵ Ibid. pp. 323-324
- ⁶ Ibid. p. 326
- ⁷ OROZCO D. Fernando. Análisis químico cuantitativo. Ed. Porrúa, México, 1981. pp.198-200
- ⁸ SAWYER, C.N., Perry L. Mc Carty. Chemistry for Sanitary Engineers. New York, 1967 McGraw Hill. p. 327
- ⁹ Ibid. p. 328
- ¹⁰ Ibid. pp. 320-323
- ¹¹ Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. 15a. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1981. pp. 252-253
- ¹² Ibid. p. 255
- ¹³ Ibid. p. 256
- ¹⁴ Ibid. pp. 251, 252, 254, 255

Bibliografía

1. AYRES, Gilbert H. Análisis químico cuantitativo, Ed. Harla, México, 1975. 740 p
2. SAWYER, C.N., Perry L. Mc Carty. Chemistry for Sanitary Engineers. Ed. McGraw Hill, New York, 1967. 518 p
3. SNOEYINK, V.L. y D. Jenkins, Water Chemistry. Willey. New York, 1980. 463 p
4. Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation 15a. ed. Washington, D.C. : American Public Health Association, 1981. 1134 p.

METODOS INSTRUMENTALES I

Objetivo

Dar a conocer algunos de los métodos instrumentales más utilizados dentro de la química del agua, efectuando determinaciones específicas

Metas

- . Familiarizar al estudiante con el uso del potenciómetro, de los turbidímetros, del espectrofotómetro y del conductímetro
- . Obtener los pH de diferentes soluciones carbonatadas
- . Ejemplificar las titulaciones potenciométricas
- . Determinar la turbiedad de diferentes soluciones acuosas
- . Ejemplificar los métodos colorimétricos determinando elementos específicos en solución
- . Determinar la conductividad de, diferentes soluciones acuosas

Introducción

Los métodos instrumentales de análisis pueden utilizarse para realizar determinaciones de la concentración de muchas sustancias disueltas. Los instrumentos empleados en dichas determinaciones han ido evolucionando de acuerdo a la disponibilidad de la tecnología, haciéndolos cada vez más precisos y exactos, pero el principio en el cual se basaron los primeros modelos de

estos equipos se ha conservado en su mayoría. En este capítulo se hace uso de un potenciómetro para medir el pH de diferentes soluciones, así como para obtener las curvas de valoración de algunos sistemas ácido-base, también se utilizan los tres tipos de turbidímetros y se comparan los resultados obtenidos con cada uno de ellos. El uso del espectrofotómetro es evidente en este capítulo, el cual se emplea para la determinación de hierro y del nitrógeno en todas sus formas. Por último, se realizan mediciones de conductividad de diferentes soluciones en concentraciones variables, así como de aguas residuales

3.1 Potenciómetro

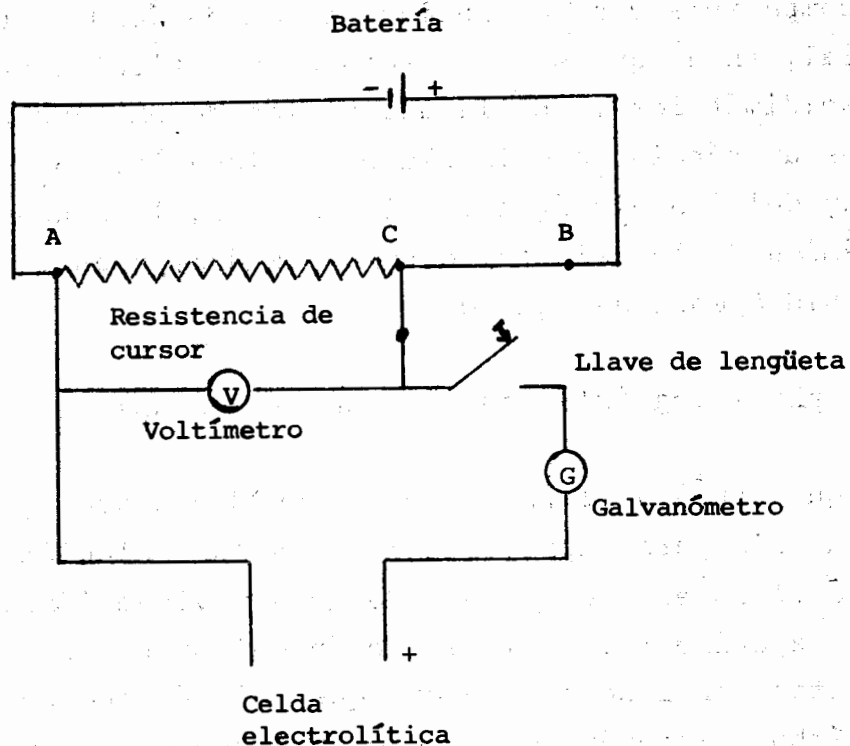
El potenciómetro se utiliza para dos tipos principales de análisis, estos son: la medición directa de un potencial de electrodo, del cual puede derivarse la concentración de un ion activo y los cambios en la fuerza electromotriz de una celda electrolítica efectuados por la adición de un titulante¹

Los métodos potenciométricos se basan en la relación cuantitativa entre la fem de una celda como está dada por la distribución del potencial

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{referencia}} + E_{\text{indicador}} + E_{\text{unión}}$$

y la concentración de un componente de interés, de acuerdo a la ecuación de Nernst para el electrodo indicador, el cual es sensible al componente deseado. Los electrodos de referencia deben tener un potencial que sea independiente de la composición de la solución y se supone que el potencial de unión permanece mas o menos constante. Si estas condiciones se alcanzan, el electrodo indicador proporciona la información acerca de la concentración y naturaleza de las sustancias que en la solución intercambian a los electrones. Así, el potenciómetro es un

instrumento en el que se hace una comparación de una celda de fem desconocida a una fuente de fem conocida. La siguiente figura ilustra un diagrama del circuito de un potenciómetro simple²



Este tiene una batería de 1.5 v o de 3.0 v que está conectada a un reóstato o a una resistencia de cursor A-B que puede estar a escala o ser uniforme tomando en cuenta las polaridades, se conecta un juego de electrodos trabajando en el punto 1 a un contactor c, a través de un galvanómetro de punto nulo y de una llave de lengüeta. El voltímetro V se conecta de tal manera, que la corriente involucrada no fluya a través de la celda o del galvanómetro. Para probarlo, se busca una posición del contactor de tal manera, que el flujo de la corriente a través del galvanómetro está minimizada cuando la llave de lengüeta se encuentre momentáneamente presionada. En esta posición se dice que el potenciómetro se balancea (o nulifica). La fem del par de electrodos, se lee directamente en el voltímetro. La precisión está en función de la lectura del voltímetro

3.1.1 Medición del pH³

La escala pH es una serie de números que va de cero a 14, la cual expresa el grado de acidez (o alcalinidad) de una solución, al compararla con la cantidad total de ácido o base de algún material, en el que se ha efectuado una titulación alcalimétrica (o acidimétrica). En la definición de pH dado por Sorensen, el pH es un término que involucra el logaritmo de la concentración molar del ion hidrógeno. Sin embargo, la causante de la termodinámica de la celda electromotriz del pH es la actividad del ion hidrógeno, así que de

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pasa a} \quad \text{p}a\text{H} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Así que $[\text{H}^+]$ y $f_{\pm} [\text{H}^+]$ son las unidades que se utilizan con más frecuencia para expresar acidez de las soluciones acuosas, en donde f_{\pm} es el coeficiente de la actividad iónica media. El método experimental de la medición del pH no proporciona ninguna de estas cantidades. De ahí que el término pH es simplemente un símbolo matemático convencional que se ha empleado por fines prácticos pero que está desprovisto de una validez termodinámica exacta

El valor pH "convencional" se define en una forma operacional como sigue⁴

$$\text{pH} = \text{pH}_s + (E - E_s) / 0.000198T$$

En esta definición, T es la temperatura en grados Kelvin, y E y E_s son, respectivamente, la fem de una celda de pH del diseño usual que contiene la solución desconocida y una solución estándar de referencia de pH conocido, es decir pH_s

Esta definición operacional de pH, dada en la ecuación anterior, enfatiza que la medición del pH es esencialmente una determinación

de una diferencia de la fem como se registra en una celda de pH conteniendo primero una solución buffer de referencia, y después una solución de prueba. De acuerdo a la diferencia, el potencial del electrodo de referencia debe de permanecer constante durante el tiempo en que se hacen las mediciones de E y Es. Esta definición no hace referencia a la presencia de un potencial del líquido de unión o a un cambio en el potencial de unión cuando el estándar de referencia se reemplaza por una solución desconocida. Se supone que permanece constante de una medición a otra, y combinada con Es cuando el ensamble del electrodo se sumerge en una solución de referencia, pHs. Sin embargo, para valores menores de 2 y mayores de 12 y para fuerzas iónicas mayores que 0.1, la reproducibilidad del potencial del líquido de un ion se afecta seriamente con lo que se obtienen errores considerables. Para estas condiciones extremas, se utilizan soluciones de tetraoxalato y de hidróxido de calcio entre los buffers de referencia del pH pero se designan como estándares secundarios. Para algunos procesos o muestras, no es necesario conocer el valor exacto del pH es suficiente con un valor aproximado⁵

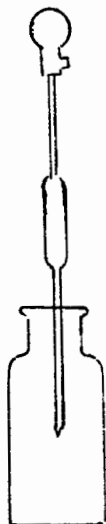
Procedimiento

1. Ensamble el equipo de titulación como se ilustra en la figura, o consulte el boletín del fabricante proporcionado con el instrumento comercial particular. Vigile la limpieza y el buen estado de los electrodos antes de empezar cualquier determinación. Agite suavemente la solución buffer en un vaso de precipitados sin producir remolino y calibre el potenciómetro al pH que indica el fabricante, verifique la calibración con otra solución buffer. Si la primera fue ácida la segunda solución buffer debe ser alcalina o viceversa. Una vez calibrado se lavan y secan los electrodos. Los electrodos deben de permanecer introducidos en agua destilada

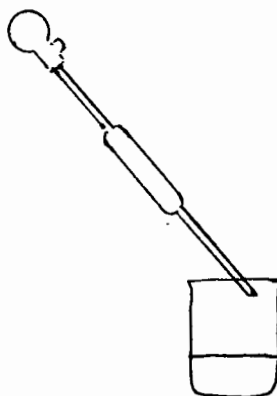
mientras no se utilicen

Con el potenciómetro ya calibrado, introduzca los electrodos en los vasos que contengan las soluciones problema y anote la lectura correspondiente a cada una de ellas

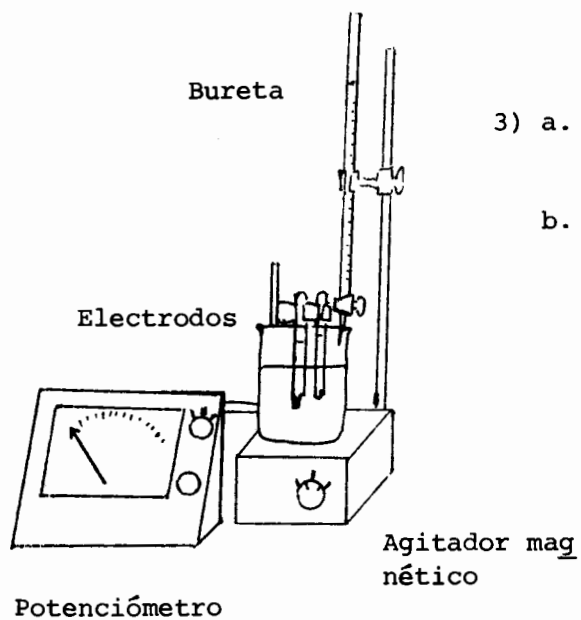
Procedimiento gráfico para titulaciones potenciométricas



1) Tome una muestra (ácida o básica) de 100 mL



2) Transfiera a un vaso de precipitados de 250 mls y arme el siguiente sistema



3) a. Coloque un magneto dentro del vaso de precipitados

b. Introduzca los electrodos dentro del vaso cuidando que no toquen las paredes y que no vayan a ser golpeados por el magneto

Resultados

Anote los resultados obtenidos en forma tabular

Evaluación de resultados

1. Analice los resultados obtenidos en la medición de pH en cada una de las muestras tomando en cuenta las concentraciones de iones que imparten la acidez o basicidad a estas soluciones (sistema carbonatos)
2. Compare los resultados obtenidos potenciométricamente con los obtenidos, utilizando indicadores (parte 2.3)

Conclusiones

1. Mencione la exactitud y precisión de las determinaciones potenciométricas así como su utilidad dentro de la Ingeniería Ambiental
2. Diga cuáles son los errores que se pueden cometer con mayor frecuencia al utilizar los métodos potenciométricos
3. Anexe otras conclusiones diferentes a las anteriores, que haya usted obtenido

3.1.2 Curvas de titulación ácido-base⁶

En una titulación potenciométrica, los cambios observados se deben a la fem de la celda electrolítica, pues al agregar un titulante, la concentración del analito varía y esta variación se refleja directamente en la fem. Estas reacciones de titulación son válidas en el caso de que al menos una de las sustancias

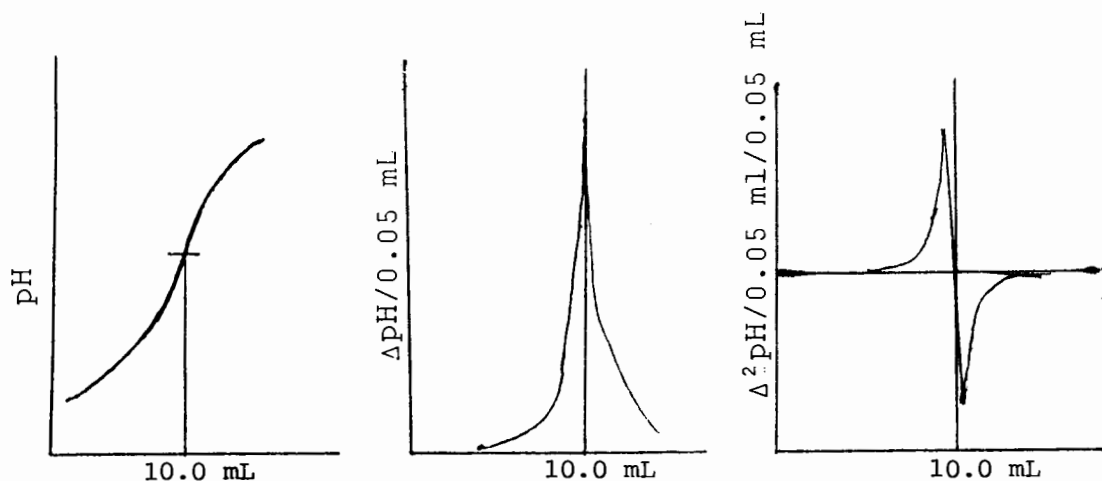
involucradas tenga una cantidad que pueda seguirse por medio de un electrodo indicador adecuado

Las principales ventajas del método potenciométrico son su aplicabilidad a soluciones turbias, fluorescentes, opacas o que presentan algún color, pues no se pueden obtener indicadores visuales adecuados. Con este método se pueden obtener una serie de puntos en la titulación de la muestra

El problema principal en estas titulaciones consiste en reconocer el punto final de la valoración, en el cual las cantidades de especies reactantes se encuentran presentes en cantidades equivalentes (punto de equivalencia). La curva de titulación puede seguirse punto por punto, graficando como ordenada valores sucesivos del pH (o fem) contra el volumen correspondiente (o miliequivalentes) del titulante agregado

En la mayor parte de la titulación, la fem de la celda cambia gradualmente, pero como del punto final, la fem de la celda varía muy rápidamente así como el logaritmo de la concentración, la cual sufre una rápida variación. Esto se debe a que en la vecindad inmediata al punto de equivalencia, la concentración del reactante original se hace muy pequeña y se vuelve imposible para los iones centrales el potencial del electrodo. Un punto final puede localizarse con mayor precisión, graficando valores sucesivos de la velocidad del cambio de la fem de la celda contra cada incremento del titulante en la vecindad del punto de inflexión. Los incrementos no necesitan ser iguales, pero no deben ser ni muy grandes, ni muy pequeños. La posición del máximo en la primera curva derivativa, corresponde al punto de inflexión en la curva normal de titulación. Una vez que se conoce el volumen del punto final, la correspondiente fem de la celda, en el punto final, puede obtenerse de la curva original de titulación. El punto final puede localizarse con mayor precisión aún, de la segunda curva derivativa, la cual se obtiene

graficando la aceleración fem-volumen de la celda contra el volumen del titulante agregado



Procedimiento

Siga los pasos del procedimiento gráfico para titulación potenciométrica (1, 2, y 3) y vierta la solución titulante en incrementos gradualmente menores (2 mL, ..., 0.5 mL, ..., etc.). Considere como guía que las variaciones de pH en un principio son grandes y cerca del punto de equivalencia son pequeñas. Anote el pH después de cada adición. La mezcla debe ser lenta

Resultados

1. Reporte los datos en forma tabular del volumen del titulante (en mL), de la celda (unidades de pH) y de las relaciones de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ y $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
2. Grafique los resultados obteniendo las siguientes curvas:
 - a) Curva de titulación experimental
 - b) Primera curva derivativa
 - c) Segunda curva derivativa

Reactivos

- . Soluciones preparadas para la práctica del punto 2.3

- . Sistemas sugeridos
 1. Acido acético, 0.1 N con NaOH 0.1 N
 2. Carbonato de sodio, 0.05 M con HCl 0.1 N
 3. Acido fosfórico, 0.05 M con NaOH 0.1 N
 4. Acido clorhídrico, 0.1 N con NaOH 0.1 N

A cada grupo de estudiantes se le debe asignar un sistema de titulación y se requieren 100 mL de sustancias para valorar y 110 mL de sustancia valorada.

Evaluación de resultados

Analice cada una de las gráficas detenidamente, observe si hay puntos que se deben de rechazar y explique a qué se debe la presencia de esos puntos (si están presentes). Si las gráficas no están como las esperadas, analice las causas y trate de explicar las con los conceptos de equilibrio químico, equilibrio ácido-base, teoría de neutralización y el funcionamiento de los electrodos

Conclusiones

1. Revise objetivos y metas planteados y concluya respecto a ellos
2. Analice el tipo de variables que pueden estar bajo control para obtener mejores resultados
3. Haga extensiva la utilidad de las curvas de valoración a la Ingeniería Ambiental
4. Anexe conclusiones adicionales a las anteriores

Aparatos

- . Buretas, pipetas
- . Vasos de precipitados
- . Potenciómetro
- . Electrodo de referencia de calomel y electrodo indicador de vidrio o un electrodo de combinación
- . Agitador magnético con magneto

3.2 Turbidímetro de Jackson, Hellige y Hach

Turbidímetro de Jackson (de 25 a 1000 UTJ)⁷

La medida de la turbiedad por un turbidímetro de candela se basa en el paso de la luz a través de una suspensión; la candela es la que proporciona la luz, la cual se dispersa a lo largo de la solución

El turbidímetro de Jackson o de candela consiste en un tubo de vidrio calibrado (de acuerdo a la tabla 214: I de los Métodos Estándar, 15a Edición), de una candela estándar y un soporte que alinea la candela y el tubo. El tubo de vidrio y la candela están soportados en una posición vertical, tal que la línea central del tubo pase a través de la línea central de la candela. La parte superior de la candela está 7.6 cm abajo de la base del tubo de vidrio. El tubo de vidrio está graduado para leer directamente en UTJ (unidades de turbiedad Jackson). La candela está hecha con cera de abejas y esperma, diseñada para quemar entre 114 y 126 granos 1 hora (1 grano= 0.06 equivalentes). Para asegurar que la flama guarde una distancia constante, su soporte tiene un resorte que lo impulsa hacia arriba. No se debe de tener encendida la vela por más de unos cuantos minutos pues la flama tiende a aumentar de tamaño y se debe de tener la precaución de cortar la parte ya quemada del pabilo

Actualmente todos los instrumentos para medir turbiedad están basados en el turbidímetro de Jackson

Turbidímetro de Hellige (menos de 25 UTJ)

El turbidímetro de Hellige consiste en un vaso de vidrio en el cual se coloca la muestra y a través de ella, va a pasar un rayo de luz que, al igual que en el turbidímetro de Jackson, va desde abajo hacia arriba. La medición en este caso se hace tomando en cuenta el valor que marque el botón del lado derecho del equipo; este botón da una lectura al hacerlo girar para igualar los

campos que se observan a través de un ocular. El valor que indica el botón se lleva a las gráficas proporcionadas por el fabricante; haciendo una interpolación se encuentra el valor de la turbiedad de la muestra. Este aparato mide unidades menores a 25 UTJ. Las gráficas están diseñadas para utilizarlas de acuerdo a las diferentes combinaciones que se pueden realizar con los vasos (dos diferentes alturas, 10 y 20 mm), con el filtro y con la luz; todo esto, va a depender de las características de la muestra

Turbidímetro Hach Modelo 2100⁸

El principio de este equipo se basa, también, en el paso de luz a través de una solución. La luz se dispersa por las partículas suspendidas en la sustancia. En este modelo, el rayo de luz, está localizado en la parte inferior de la celda que contiene la muestra. El rayo de luz pasa a través de las partículas, y una cantidad de luz es dispersada en un ángulo de 40° , un tubo fotomultiplicador recibe esta energía; la energía luminosa es, a su vez, convertida en señal eléctrica, la cual es cuantificada por el medidor del panel del instrumento

El turbidímetro viene equipado con cuatro celdas para muestra, que deben mantenerse lo más limpias posible. El instrumento es sensible a huellas dactilares o algún tipo de suciedad, particularmente en los rangos bajos. También viene equipado con un "elevador" de celda, el cual se debe de utilizar cuando los estándares son de 0 a 100 y de 0 a 1000 UTN, para rangos de turbiedad pequeñas de 0 a 0.2, de 0 a 1 y de 0 a 10 UTN, no se utiliza

La estandarización del instrumento se realiza con la ayuda de cuatro estándares de turbiedad, una para cada rango excepto el más bajo. La turbiedad de los cuatro estándares, proporcionados con el instrumento), se encuentran en un rango de 1.0 10, 100 y 1000 UTN. El primero (1.0) es un polímero de alto paso molecular

dísuelto en agua y los otros tres estándares son soluciones de látex líquido. Cuando se localizan en el instrumento, los estándares, dispersan una cantidad de luz proporcional a las unidades especificadas en los tubos de vidrio de los estándares. La estandarización está acompañada por la selección del rango deseado, localizado el estándar apropiado en el instrumento y con la luz protegida en el lugar, ajustando el control STANDARDIZE, para obtener una medida de lectura igual a los valores de UTN de los estándares. Estos cuatro estándares son secundarios y no son estables, indefinidamente. Cuando empiecen a flocular, se deben de reemplazar

3.2.1 Determinación de la turbiedad⁹

La medición de la dispersión de la luz por un medio se basa en la cuantificación de la razón entre la intensidad del rayo de luz incidente y la intensidad del rayo de luz transmitido. En principio esta medición es muy simple, pero en la práctica presenta muchos problemas:

1. Necesidad de eliminar toda luz extraña, como la que llega a través de las paredes de la celda
2. Normalización del aparato, por la dificultad de determinar su geometría y la razón I_t/I_o sin la solución (para este objeto se utilizan soluciones estándar)
3. Purificación física de las muestras, porque partículas grandes causan mucha dispersión y por ello es preciso eliminarlas, sin que se afecte la muestra, esta eliminación se debe hacer por filtros especiales y por centrifugación a alta velocidad recogida del líquido claro con sumo cuidado

Debido a la amplia variedad de materiales que causan turbiedad

en aguas naturales, se ha establecido arbitrariamente, una unidad estándar y está definida como¹⁰ :

1 mg SiO₂/L = 1 unidad de turbiedad

Procedimiento

1. Estandarizar el turbidímetro Hach utilizando los estándares (Nota: este turbidímetro debe encenderse 12 horas antes de utilizarse). De acuerdo al manual de operación el equipo debe manejarse de la siguiente manera:
 - a) Una vez calentando el equipo (12 h antes), revise el buen estado y limpieza del compartimiento para introducir estándares y celdas y verificar que las celdas estén muy limpias
 - b) Si va a utilizar los estándares de 100 y 1000 UNTN introduzca el elevador de celdas antes de poner los estándares
 - c) Una vez introducidos los estándares en el compartimiento, cúbralos con el capuchón
 - d) Con el botón izquierdo (selector del rango), coloque las unidades que corresponden al estándar que introdujo
 - e) Ajuste con el botón derecho (control de estandarización)
 - f) Saque el estándar e introduzca las celdas con las muestras, tape nuevamente el compartimiento y haga la lectura en la carátula del instrumento
 - g) Terminadas las lecturas, apague el equipo, cierre la tapa

del compartimiento de las celdas, guarde los estándares y las celdas perfectamente limpias y secas, colóquelas en el sitio donde se almacenan

2. Mida la turbiedad (UTJ) de la suspensión patrón utilizando los tres tipos de turbidímetros
3. Por dilución de la suspensión base de caolinita, preparar dos conjuntos de suspensiones de caolinita diluida (100 mL cada uno) con las siguientes concentraciones: 0, 15, 75, 150, 250 mg/L. A cada dilución de un conjunto de estas suspensiones, agregar 5 mL de una solución base de té como parte del agua de dilución para obtener un color "natural". Se deben mezclar perfectamente las suspensiones de caolinita para dispersarlas antes de hacer alguna determinación de turbiedad
4. Medir la turbiedad de las suspensiones de caolinita con los tres turbidímetros (los dos conjuntos de muestras)

Para utilizar el turbidímetro de Jackson, tenga la precaución de poner un poco de muestra en el tubo antes de encender la candela, con el fin de evitar que los cambios bruscos de temperatura rompan la base del tubo de cristal. En el caso del turbidímetro de Hellige, anote las condiciones en las que se lleva a cabo la lectura

Resultados

Anote los resultados en forma tabular indicando: tipo de turbidímetro, concentración de la solución y si tiene color

Evaluación de resultados

1. Interrelacionar las lecturas de turbiedad obtenidas por métodos de transmitancia, nefelometría y visuales para la suspensión patrón ¿Varía la turbiedad de las suspensiones linealmente en la concentración en las determinaciones hechas por métodos de transmitancia y nefelométricos? Si no es así, explique las causas
2. Trace una gráfica de la turbiedad de las suspensiones de caolinita medidas por los tres instrumentos en función de la concentración en mg/L ¿Cómo influye la presencia del color cuando la turbiedad se mide a) en un instrumento de dispersión, b) en un instrumento de transmisión? ¿Se obtienen lecturas más altas o más bajas? Explique la causa

Conclusiones

1. Mencione las diferencias precisión y exactitud entre cada uno de los aparatos utilizados en esta práctica
2. Diga cuáles son los errores que se pueden cometer con mayor frecuencia al hacer determinaciones de turbiedad.

Aparatos

- . Turbidímetro de Jackson
- . Turbidímetro de Hellige
- . Turbidímetro de Hach
- . Pipetas, vidrio de reloj
- . Matraces aforados de 100 mL
- . Balanza analítica

Reactivos

- . Solución de caolinita 500 mg/L (250 mL por equipo)
Almacenar durante 24 horas a $25^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$
- . Solución base de té. Agregar 15 g de té instantáneo en agua destilada y diluir a 1 litro (25 mL por equipo de estudiantes)
- . Celita. Solución Patrón de Celita 400 UTJ (100 mL por equipo. Almacenar durante 24 horas).

3.3 Espectrofotómetro

Los equipos disponibles para medir absorción de sustancias para energía radiante en las porciones ultravioleta y visible del espectro han sido denominados con los siguientes nombres: espectrofotómetros, absortómetros, espectrómetros, colorímetros y fotómetros. Con objeto de reducir la confusión la junta consultiva de ANALYTICAL CHEMISTRY y organismos asociados, hacen las siguientes sugerencias¹¹:

Fotómetro.- Instrumento que mide la potencia radiante relativa, o alguna función de esta cantidad (como las medidas por receptores, tales como fotoceldas, etc)

Espectrómetro óptico.- Instrumento con una rendija de entrada, un aparato dispersante y una o más rendijas de salida, con el cual se hacen las mediciones a longitudes de onda seleccionadas dentro del rango espectral, o por exploración dentro del rango. La cantidad detectada es una función de la potencia radiante

Espectrofotómetro.- Un espectrofotómetro con equipo accesorio, de tal manera que proporciona la relación, o una función de la potencia radiante de dos haces como una función del espectro de la longitud de onda. Estos dos haces pueden separarse en tiempo, espacio o en ambos

Los componentes esenciales de un filtro fotométrico son¹²:

1. Una fuente de energía radiante
2. Algún tipo de filtro para el aislamiento de una banda de energía radiante
3. Un sistema óptico para producir un haz paralelo a la luz filtrada para el pasaje a través de una celda de absorción (cubeta)

4. Un detector para la energía radiante no absorbida

5. Medidores de lectura asociados¹³

Los espectrofotómetros más sofisticados sustituyen con un prisma o emparrillado el aparato dispersor, en lugar de los filtros para el aislamiento de la banda espectral deseada de la energía radiante

En el intervalo espectral donde la absorción es apreciable, la intensidad luminosa inicial se reduce considerablemente al pasar por un medio absorbente. Por el contrario, en ambos lados de la banda de absorción, la reducción de intensidad expuesta es mucho menor o no existe. Por esta razón, la posición de tales bandas se deduce al medir la disminución de intensidad de la luz original absorbida contra la longitud de onda, la posición de la banda de absorción estará dada por un máximo en la curva; e inversamente, al graficar la fracción de la luz transmitida contra la longitud de onda, es el mínimo de la curva el que señalará la posición de la absorción máxima

La Ley de Lambert relaciona el decremento de intensidad de la luz incidente para cierta longitud de onda cuando ésta pasa por una sustancia absorbente y establece que el decremento de intensidad con el espesor de la materia donde viaja el haz luminoso; esto es, $- dI_t/dl$, donde I_t es la intensidad, y l el espesor de la muestra es proporcional a la intensidad de la luz en el punto 1

$$- \frac{dI_t}{dl} = kI_t \quad (1)$$

En la ecuación (1) a k se le denomina coeficiente de absorción y es característico del medio. Como para $l=0$ se tiene la intensidad original I_0 , en otro punto cualquiera l , la intensidad es

It que se puede hallar a partir de la ecuación (1) por integración entre estos límites

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI_t}{I_t} \int_{l=0}^{l=1} -kdl \quad (2)$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kl \quad (3)$$

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-kl} \quad (4)$$

Esta última ecuación se escribe también así

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-k'l} \quad (5)$$

en cuyo caso $k' = k/2.302$ es el coeficiente de extinción de la sustancia. En consecuencia, $\ln I_t$ varía linealmente, mientras que I_t lo hace exponencialmente con la distancia l de la luz que viaja por el medio de absorción

Con los solutos absorbentes, el decremento de intensidad con l es proporcional no sólo a I_t , sino también a concentración de la solución y, por tanto,

$$-\frac{dI_t}{dl} = \epsilon I_t C \quad (6)$$

donde ϵ , denominada coeficiente de absorción molar, es una constante de proporcionalidad determinada por la naturaleza del soluto absorbente y la longitud de onda de la luz utilizada. Al integrar la ecuación (6) entre los mismos límites que antes y considerando a C como una constante, resulta

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI_t}{I_t} = - \int_{l=0}^{l=l} \epsilon C dl$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = - \epsilon Cl \quad (7)$$

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\epsilon Cl} \quad (8)$$

Estas ecuaciones, (6) (7) y (8) son expresiones de la ley de Beer para la absorción de la luz por las soluciones. Estas muestran que la intensidad de la luz transmitida decae exponencialmente con C y l, o bien, que el logaritmo de la intensidad transmitida I_t es proporcional a la concentración y a la longitud del camino absorbente

Si se cambian los logaritmos naturales en la ecuación (8) por decimales, entonces se verifica

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon' Cl}$$

La constante $\epsilon' = \epsilon/2.303$ se denomina coeficiente de extinción molar de la solución absorbente

La relación I_t/I_0 se determina por espectrofotometría. En la actualidad los espectrofotómetros emplean celdas fotoeléctricas que dan directamente la relación anterior; conocida ésta y el espesor de la celda empleada, se determina fácilmente el coeficiente de absorción o extinción de la sustancia para una longitud de onda establecida y de manera análoga al medir I_t/I_0 . Si se conocen los valores del l y C, es posible encontrar los coeficientes de absorción o extinción molares. Para determinar la longitud de onda en la cual hay una absorción máxima, se grafican estos coeficientes, sus logaritmos, o $\log (I_0/I_t)$ contra λ ,

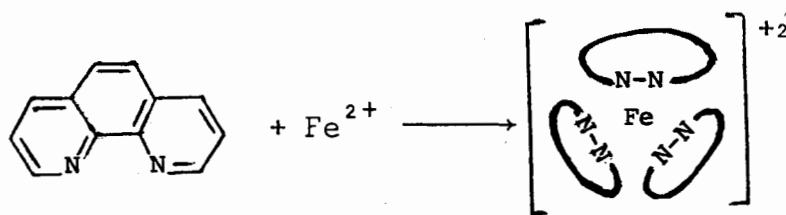
en cuyo caso, el máximo de absorción está dado por el máximo en las curvas

El modelo Bausch and Lomb Spectronic 20 utiliza una red de difracción duplicada, un circuito eléctrico con un código de colores y tubos de ensayo especiales para las cubetas de absorción. Tiene lectura directa en transmitancias y absorbancias. El bajo costo y el estrecho paso de la banda espectral le hacen especialmente adecuado para aplicaciones analíticas en trabajos de rutina¹⁴

3.3.1 Determinación de hierro^{15, 16}

El hierro ferroso forma con rapidez complejos coloreados al reaccionar con ciertos agentes quelante. En general, los agentes quelatantes de uso más común en análisis de hierro tienen dos átomos de nitrógeno adyacentes que forman enlaces de coordinación con el Fe^{2+} . El nitrógeno funciona de esta manera porque tiene un par de electrones "libres" (es una base de Lewis) que pueden ser rápidamente compartidos con el catión metálico que es un ácido de Lewis

El compuesto 1, 10- fenantrolina, $C_{12}H_8N_2$, reacciona con Fe^{++} originando un complejo de coordinación polidentado de color rojo-naranja, $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$, denominado ordinariamente ferroína



1-10 fenantrolina

Complejo rojo-naranja

El hierro tiene un número de coordinación de seis para este tipo de reacción, lo que significa que puede aceptar seis pares de electrones del agente quelante. Así pues, cuando el agente quelante sólo tiene dos átomos de nitrógeno, los cuales están en una posición en que pueden reaccionar con el hierro, requieren tres moléculas de quelante (suponiendo que el tamaño y la forma de la molécula no obstaculicen el arreglo).

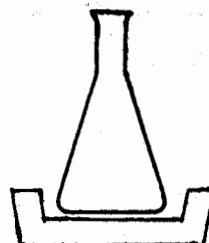
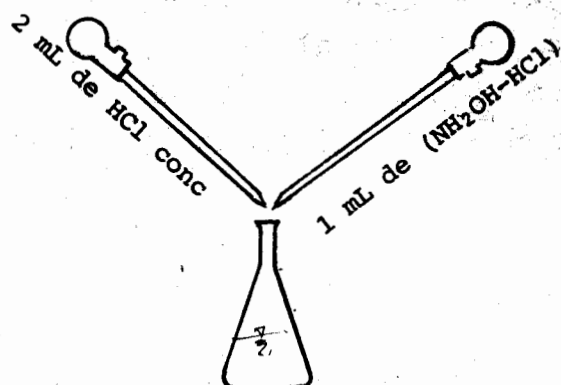
Procedimiento

Se determinará hierro por el método colorimétrico en las muestras proporcionadas, dichas muestras contienen iones interferentes que alterarán los resultados finales

Una de las muestras no tiene iones interferentes con el fin de que sirva como referencia

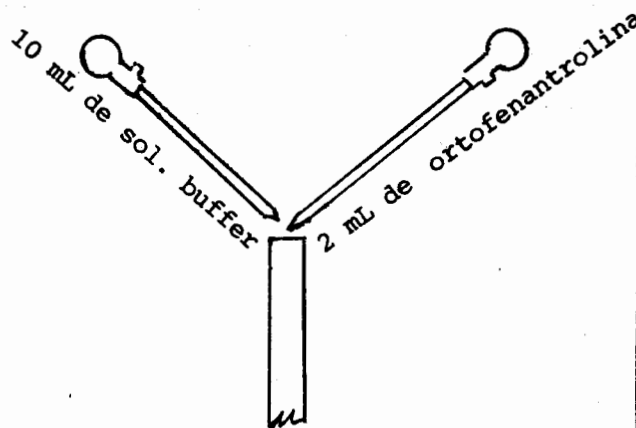
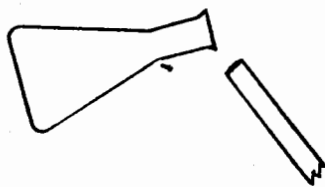
A continuación se describe el método gráfico para llevar a cabo la determinación ¹⁷.

Procedimiento Gráfico



1) Ponga 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer. Agregue 2 mL de HCl concentrado y un mililitro de hidroxilamina

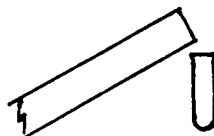
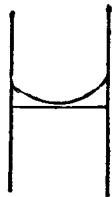
2) Hierva la muestra hasta evaporar 30 mL y deje enfriar hasta temperatura ambiente



3) Vierta la muestra en un tubo Nessler de 100 mL

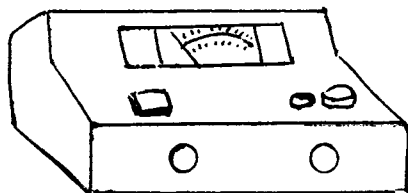
4) Agregue 10 mL de solución buffer de acetato de sodio y agite. Adicione 2 mL de fenantrolina y agite

Procedimiento Gráfico (continúa)



5) Afore a 100 mL con agua destilada y agite. Espere el desarrollo de color durante 10 minutos

6) Vierta la solución en tubos de 1 cm de trayectoria



7) Mida la intensidad de color en el espectrofotómetro a 510 milimicras

7') Teniendo el % de transmitancia, utilice la curva de calibración

8) En varios tubos Nessler agregue los siguientes mililitros de solución estándar de Hierro (1 mL = 10 μ g): 2, 4, 6, 8 y 10 mL de solución estándar y continúe con los pasos 4) al 7)

Resultados

1. Reporte en detalle el pretratamiento si lo considera pertinente para la interpretación de resultados
2. Trace una curva estándar de absorbancia respecto a concentración de Fe^{2+}
3. Trace una curva estándar de transmitancia respecto a la concentración de Fe^{2+}
4. Calcule la concentración de las muestras proporcionadas con la siguiente fórmula

$$\text{mg Fe/L} = \frac{\mu\text{g Fe (en 100 mL de volumen final)}}{\text{mL de muestra}}$$

Los $\mu\text{g Fe}$ se leen directamente de las curvas patrón

Evaluación de resultados

1. Dado que la precisión y exactitud del método depende de la manera como se colectan las muestras y de su almacenamiento, de la concentración del hierro del método para medir color y de la presencia del color interferente, turbiedad y iones extraños, evalúe los resultados obtenidos tomando en consideración los aniones presentes en cada una de las muestras y estime el error
2. Compare los resultados obtenidos por cada uno de los equipos para las muestras proporcionadas

Conclusiones

1. ¿Cuáles son los errores que se cometen con más frecuencia

al realizar las determinaciones espectrofotométricas o colorimétricas?

2. Concluya acerca de la utilidad de los métodos colorimétricas en el análisis de contaminantes presentes en el agua

Aparatos

- . Espectrofotómetro, Spectronic 20 o su equivalente
- . Pipetas, matraces volumétricos y vasos de precipitados
- . Celdas específicas para el espectrofotómetro

NOTA: Todo el material de vidrio se debe lavar con ácido clorhídrico (~0.1 M) y se debe enjuagar perfectamente con agua destilada antes de ser utilizado

Reactivos

- . Solución de Hierro (1 mL = 10 μ g)
- . Acido clorhídrico concentrado
- . Solución de hidroxilamina
- . Solución buffer de acetato de amonio
- . Solución de ortofenantrolina
- . Solución problema con cationes interferentes, 100 mL por grupo de estudiantes

NOTA: Las tres últimas soluciones se preparan de acuerdo a los Standard Methods

3.3.2 Determinación de nitrógeno amoniacal, de nitratos y de nitritos

En las aguas y aguas residuales las diferentes formas como se presenta el nitrógeno son de gran interés para la ingeniería sanitaria debido a sus diferentes estados de oxidación, nitratos, nitritos, amoniaco y nitrógeno orgánico. Todas estas formas de nitrógeno, así como también el gas nitrógeno, son intercambiables bioquímicamente y son componentes del ciclo del nitrógeno

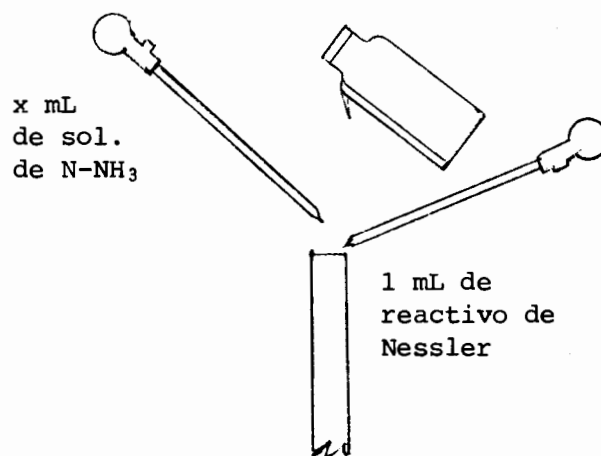
Para estas determinaciones también se hará uso de la propiedad que tiene el nitrógeno de formar complejos para las tres formas como se presenta en las aguas y aguas residuales

Procedimiento

Siga los pasos del procedimiento gráfico, para cada una de las 3 curvas y determine la concentración de las muestras problemas proporcionadas. Estas muestras tienen elementos que ocasionarán interferencias en la determinación.

Procedimiento gráfico para Nitrógeno Amoniacal ($N-NH_3$)

- 1) Vierta 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 mL de solución de $N-NH_3$ (mL = $10 \mu g$) en tubos Nessler de 100 mL



- 2) Afore a 50 mL con agua destilada
- 3) Agregue 1 mL de reactivo de Nessler
- 4) Después de 10 minutos para desarrollo de color, efectúe las lecturas de % de transmitancia a 410 nm
- 5) Elabore la curva patrón graficando μg de $N-NH_3$ contra % de transmitancia
- 6) Con la muestra proporcionada, efectúe los pasos del 2) al 4) y encuentre la concentración de $N-NH_3$ en la muestra

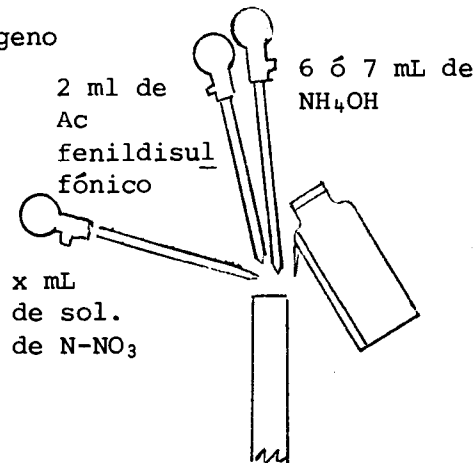
(tome 20 mL de muestra)

Procedimiento gráfico para Nitrógeno
de Nitratos ($N-NO_3$)

- 1) Vierta 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL de solución de $N-NO_3$ (1 mL = 10 μ g) en tubos Nessler de 100 mL*
- 1') Adicione 2 mL de Ac, fenildisulfónico y diluya con + 6 - 10 mL de agua destilada
- 2) Agregue 6 ó 7 mL de NH_4OH concentrado
- 3) Afore a 100 mL con agua destilada
- 4) Después de 10 minutos para desarrollo del color, efectúe las lecturas de % de transmitancia a 410 nm
- 5) Elabore la curva patrón, graficando g de $N-NH_3$ contra % de transmitancia
- 6) Con la muestra proporcionada, efectúe los pasos del 1') al 4) y encuentre la concentración de $N-NO_3$ en la muestra

(alícuota 20 mL)

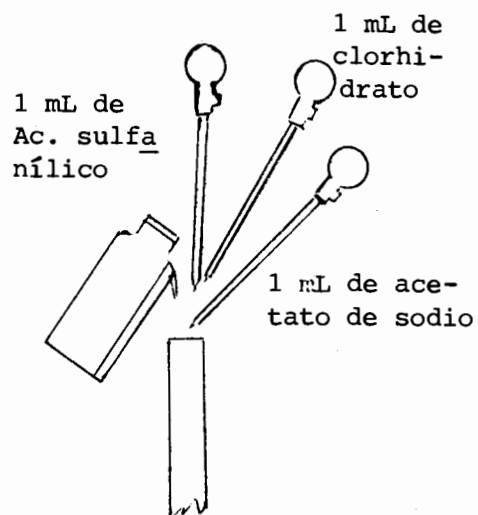
* Diluya con 20 mL de agua destilada (reacción exotérmica) o introduzca los tubos en un recipiente con agua fría



Procedimiento gráfico para Nitrógeno de Nitritos
(N-NO₂)

- 1) Vierta 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 mL de solución de N-NO₂ (1 mL = 0.5 µg) en tubos Nessler de 50 mL
- 2) Afore a 50 mL con agua destilada
- 3) Agregue 1 mL de ácido sulfanílico
- 4) Espere entre 3 y 10 minutos y agregue 1 mL de clorhidrato de Naftilamina
- 5) Agregue 1 mL de acetato de sodio
- 6) Después de 10 minutos y antes de 30 minutos, efectúe las lecturas de % de transmitancia a 520 nm
- 7) Elabore la curva patrón graficando µg de N-NO₂ contra % de transmitancia
- 8) Con la muestra proporcionada efectúe los pasos 2) al 6) y encuentre la concentración de N-NO₂ en la muestra

(alícuota 20 mL)



Resultados

1. Trace una curva estándar de absorbancia respecto a concentración del nitrógeno para cada procedimiento
2. Calcule la concentración de las muestras proporcionadas con la siguiente fórmula

$$\text{mg N /L} = \frac{\mu\text{g de N de la curva de calibración}}{\text{mL de muestra}}$$

Los μg de N en cualquiera de sus formas se leen directamente de las curvas patrón

Evaluación de resultados

1. Analice los resultados de todo el grupo de acuerdo a las interferencias presentes en las soluciones problemas, tomando en consideración la precisión y exactitud del método
2. Observe las curvas patrón obtenidas y evalúe los puntos, si algunos no se tomaron en cuenta, explique por qué y si en ello influye el uso y estado del equipo empleado en la determinación, así como la cristalería y agitación de las soluciones

Conclusiones

1. Mencione si se reforzaron los conocimientos adquiridos de la práctica anterior
2. Deduzca la importancia del pretratamiento de las muestras para la eliminación de interferencias para este tipo de procedimientos espectrofotométricos y la factibilidad de formar compuestos complejos

Aparatos

- . Espectrofotómetro, Spectronic 20 o su equivalente
- . Pipetas, matraces volumétricos y vasos de precipitados
- . Celdas específicas para el espectrofotómetro

NOTA: La limpieza del material utilizado es imprescindible

Reactivos

Nitrógeno amoniacal

- . Solución de N-NH₃ (1 mL= 10 µg)
- . Solución del reactivo de Nessler

Nitrógeno de nitratos

- . Solución de N-NO₃ (1 mL= 10 µg)
- . Solución de ácido fenildisulfónico
- . Hidróxido de amonio concentrado

Nitrógeno de nitritos

- . Solución de N-NO₂ (1mL= 0.5 µg)
- . Solución de ácido sulfanílico
- . Solución de clorhidrato de naftilamina
- . Solución de acetato de sodio

NOTA: Todas las soluciones se preparan de acuerdo a los
Standard Methods

3.4 Conductímetro¹⁸

Conductibilidad electrolítica. La conductibilidad electrolítica es una medida de la habilidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Las soluciones de electrolitos conducen una corriente eléctrica por la emigración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico. Se van a comportar dichos iones como un conductor metálico, por tanto obedecen la ley de Ohm. Hay excepciones para esta ley para voltajes muy altos o corrientes de alta frecuencia, por lo que para una fuerza electromotriz E que se aplique y que se mantenga constante, pero a un valor que exceda al voltaje de descomposición del electrolito, la corriente i fluyendo entre los electrodos sumergidos en el electrolito, variará inversamente con la solución electrolítica R. La recíproca de la resistencia $1/R$ se llama conductancia, y se expresa en ohms recíprocos, o mhos. Una unidad más adecuada en el análisis de aguas es el micromho. Cuando la constante de la celda es conocida, la medida de la conductancia es convertida a conductancia específica o conductibilidad (K), que equivale al recíproco de la resistencia específica

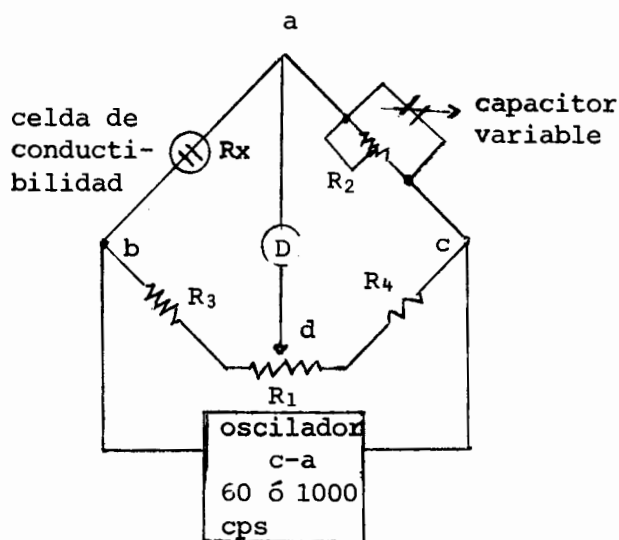
$$K = \frac{1}{R_s}$$

El término más adecuado para expresar esta medida es de "conductividad" y se acostumbra expresarlo en micromhos/cm ($\mu\text{mhos/cm}$). En el Sistema Internacional de Unidades, se dividen los $\mu\text{mhos/cm}$ entre 10

Las mediciones de la conductibilidad generalmente involucran determinaciones de la resistencia de una columna de solución. El paso de la corriente directa a través de un electrolito causa cambios en dicho electrolito; por esta razón se requiere trabajar con pulsos de corriente de muy corta duración o con corriente alterna. De acuerdo con Kohlrausch (1968), la medición de la resistencia se lleva a cabo por medio de una corriente alterna

rápida de baja intensidad a frecuencia en el margen del sonido

Para la medición de la conductibilidad se emplea un puente de Wheatstone de cuatro brazos, como el que se ilustra en el siguiente diagrama



La medición consiste en hacer variar una resistencia variable hasta que no fluya corriente eléctrica a través del circuito. Se dice que el circuito está balanceado, cuando el potencial eléctrico en dos de sus puntos es el mismo y entonces la resistencia presentada por la disolución se determina por una relación matemática

Es necesario que los electrodos de platino de la celda de conductividad estén recubiertos con negro de platino para obtener un balance eléctrico del circuito más estable y reproducible.

3.4.1 Determinación de la conductividad de las soluciones acuosas¹⁹

Para una celda dada con electrodos fijos, la relación de la distancia entre los electrodos a su área A, d/A , es constante para una temperatura determinada y se define como la constante de la celda, q

$$K = K_m q$$

donde K_m = valor determinado de conductividad para condiciones específicas (casi siempre KCl 0.01N a 25°C)

K = Conductancia específica

q = Constante de la celda (distancia (d)/Área (A))

La medida de la conductancia se utiliza frecuentemente para obtener una estimación rápida del contenido de sólidos disueltos en una muestra de agua. Si un flujo pasa a través de la celda, ya sea agua de río o agua residual bombeada, se puede obtener la medición continua de la conductancia específica (K). Se pueden obtener los sólidos disueltos contenidos en las muestras, multiplicando la conductancia específica por un factor empírico que varía de 0.55 a 0.9. El factor apropiado depende de los componentes iónicos en la solución, como indica un nuevo parámetro, la conductancia equivalente, Λ definida como:

$$\Lambda = \frac{1000}{N} K$$

donde N es la normalidad de la solución salina. Para una solución iónica ideal, K varía directamente con N , y así Λ debería permanecer constante conforme varía la normalidad de la solución. Sin embargo, debido a que hay una desviación de la conducta ideal, la conductancia equivalente disminuye conforme la concentración de la sal aumenta.

Procedimiento

1. Lea las instrucciones del equipo que vaya a emplear ya que en este caso puede haber diferentes tipos de conductímetros y la forma de operarlos varía
2. Determinar la constante de la celda de conductividad utilizando solución 0.01M de KCl. Comparar este valor con el que aparece en el instrumento. Ajuste temperatura de la solución a 25°C. Mida la resistencia de esta porción de la solución. Calcule la constante de la celda, $C: ^{\circ}$

$$C = (0.001413) (R_{KCl}) [1 + 0.0191 (t-25)]$$

donde

R_{KCl} = Medida de la resistencia, ohms

t = Temperatura observada, grados centígrados

3. (a) Lave la celda con una o más porciones de la muestra,
(b) Ajuste la temperatura de la muestra a 25°C \pm 0.1C.
Mida la resistencia o la conductividad y anote la temperatura, (c) Calcule la conductividad de la muestra con la siguiente fórmula

$$K = \frac{(K_m) (1000,000) (C)}{1 + 0.0191 (t-25)}$$

donde

K_m = Conductividad medida, mhos a t °C

NOTA: Si la lectura de conductividad está en micro mhos por centímetro, suprima el factor 1000 000 en el numerador

4. Determine la conductancia específica de agua destilada y agua corriente
3. Determine la conductancia específica de soluciones de NaCl, KCl, KNO₃ y NaNO₃ a las siguientes concentraciones:
1M, 0.5M, 0.1M y 0.05M

Precauciones:

- . Enjuague la celda de conductividad antes de transferirla a una solución para llevar a cabo una determinación
- . Se deben hacer las mediciones empezando por las soluciones más diluidas hasta las más concentradas

Resultados

1. Reporte los resultados en forma tabular
2. Trazar una gráfica con los valores obtenidos de conductividad específica, μmhos contra fuerza iónica, μ , para cada solución
3. Trazar una gráfica con los valores de la conductancia equivalente contra μ (fuerza iónica)

Para determinar la conductancia equivalente de estas sales a dilución infinita (restar la conductancia del agua destilada de los valores antes de calcular la conductancia equivalente).

Evaluación de resultados

1. Observe detenidamente las gráficas y mencione si su comportamiento es adecuado o si hay puntos que se deben rechazar

2. ¿Cuál es la base para la elaboración de las gráficas?



Conclusiones

1. Analice el tipo de variables que se pueden controlar para obtener mejores resultados
2. Mencione qué conceptos fueron nuevos o se reforzaron
3. Concluya sobre la utilidad de la medición de la conductividad en los análisis de aguas y aguas residuales
4. Revise objetivos y metas planteadas y si se requiere, anexe conclusiones adicionales

Aparatos

- . Puente de conductividad
- . Celda de conductividad con $K= 1.0$
- . Vasos de precipitados y pipetas
- . Matraces volumétricos

Reactivos

Soluciones de NaCl , KCl , KNO_3 y NaNO_3 a las siguientes concentraciones 1M, 0.5M, 0.1M y 0.05M.

Referencias

- ¹ WILLARD, H. H., L.L. Merritt, Jr., J.A. Dean. **Métodos instrumentales de análisis.** Compañía Editorial Continental, México, 1974. p. 671
- ² Ibid. pp. 676, 677
- ³ Ibid. p. 721
- ⁴ Ibid. p. 724
- ⁵ Ibid. p. 726
- ⁶ Ibid. pp. 682-687
- ⁷ **Standard methods for the examination of water and wastewater**
American Public Health Association : American Water Works Association : Water Pollution Control Federation
15a. ed. Washington, D.C. : American Public Health Association, 1981. pp. 134-135
- ⁸ Ibid. p. 132
- ⁹ Ibid. p. 133
- ¹⁰ SAWYER, C.N. Perry L. Mc Carty. **Chemistry for sanitary engineers.** McGraw Hill. New York, 1967. p. 292
- ¹¹ WILLARD, H.H., op. cit. p. 57
- ¹² WILLARD, H.H., op. cit. p. 58
- ¹³ MARON, S.H., C.F. Prutton. **Fundamentos de fisicoquímica**
Limusa Wiley. México, 1972. pp. 723-724

- ¹⁴ WILLARD, H.H., op. cit. p. 94
- ¹⁵ AYRES, Gilbert H. Análisis químico cuantitativo. Ed. Harla, México, 1975. pp. 393, 394
- ¹⁶ JENKINS, David, Vernon L. Snoeyink, John F. Ferguson, James O. Leckie. Química del agua manual del laboratorio Ed. Limusa, México, 1983. pp. 63-64
- ¹⁷ Standar methods for the examination of water and wastewater op. cit. pp. 201-205
- ¹⁸ WILLARD, H.H., op. cit. pp. 883-886
- ¹⁹ SAWYER, C.N., op. cit. pp. 182-185
- ²⁰ Standard methods for the examination of water and wastewater, op. cit. p. 73

Bibliografía

1. AYRES, Gilbert H. Análisis químico cuantitativo, Ed. Harla. México, 1975. 740 p
2. MARON, S.H., C.F. Prutton. Fundamentos de fisicoquímica Limusa Wiley, México, 1972. 903 p
3. SAWYER, C.N., Perry L. Mc Carty. Chemistry for sanitary engineers. McGraw Hill. New York, 1967. 518 p.

METODOS VOLUMETRICOS II

Objetivo

Visualizar los conceptos de equilibrio químico, solubilidad y producto de solubilidad, así como las reacciones de óxido-reducción, mediante determinaciones útiles en ingeniería ambiental

Metas

- . Determinar la solubilidad del oxígeno en agua bajo diferentes condiciones de salinidad y temperatura
- . Aplicar el método volumétrico para determinar dureza de calcio y dureza total
- . Determinar dosis de reactivos precipitantes, considerando la estequiometría de las reacciones involucradas
- . Establecer las condiciones de precipitación de fósforo de fosfatos, bajo diferentes pH y de reactivos precipitantes
- . Aplicar el método volumétrico para determinar demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno
- . Clorar agua sintética hasta punto de quiebre, bajo diferentes condiciones de concentración de materia orgánica

Introducción

Dentro de los métodos volumétricos se pueden encontrar volumetría por neutralización, que abarca acidimetría y alcalimetría,

los cuales se basan en la medición del volumen de solución valorada (estándar) ácida o alcalina, que neutraliza la solución problema. Estos métodos se vieron en Métodos Volumétricos I

En esta parte, se tratarán de aplicar los métodos de volumetría por precipitación (que se fundamenta en la medición del volumen necesario para precipitar con exactitud el compuesto correspondiente), la volumetría por formación de complejos (o complejometría) donde se mide el volumen necesario de solución valorada, por lo general de un compuesto complejo con el ión metálico que se cuantea, llamado "quelato" y, por último, se tiene la volumetría por intercambio de electrones, reacción redox (en donde se mide el volumen de solución oxidante valorada, necesaria para oxidar exactamente la solución reductora problema o viceversa)

Todos estos métodos volumétricos toman en consideración la presencia de un equilibrio químico en el sistema ya sea ácido-base, en medio heterogéneo o redox; el equilibrio químico también está presente en la determinación de la dosis óptima de coagulante al mejor pH, en donde la variación de este último influye en la solubilidad de las sustancias formadas

Así también, la ingeniería ambiental hace uso de las reacciones de óxido-reducción en determinaciones específicas como son la demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno. Este tipo de reacciones van a estar presentes en la cloración del agua

Por último, una aplicación muy representativa de la volumetría por formación de complejos, útil en las mediciones de contaminantes presentes en el agua, es la determinación de dureza total y de calcio

Es necesario hacer notar que para realizar unos experimentos

más completos, requerirán de algunos instrumentos (espectrofotómetro y turbidímetro), que no deben ofrecer mayor problema al estudiante, puesto que ya está familiarizado con ellos debido a que los utilizó en determinaciones anteriores

4.1 Determinaciones de la solubilidad del oxígeno en agua bajo diferentes condiciones de salinidad y temperatura

Solubilidad es la cantidad necesaria de soluto que se disuelve para saturar la solución. Si se satura con poca cantidad dicha solución, quiere decir que la solubilidad es baja

La cantidad de sustancia que se disuelve en otra depende de:

- a) La naturaleza del soluto y del solvente
- b) De la temperatura
- c) De la presión

Los compuestos de carácter químico análogo, son más fácilmente solubles entre sí, que los de carácter diferente, por otra parte cuando la naturaleza química de las dos sustancias es considerablemente diferente, no se toleran y hay poca tendencia a la solución

Los gases se disuelven en los líquidos para formar soluciones verdaderas

Los gases como el nitrógeno, hidrógeno, OXIGENO y helio se disuelven en el agua sólo en ligera proporción, pero son solubles en alcohol etílico a la misma presión y temperatura, mientras que los gases como el cloruro de hidrógeno y el amoníaco son muy solubles. La gran solubilidad en los últimos casos se explica

por la reacción química de estos gases con el solvente para formar ácido clorhídrico e hidróxido de amonio respectivamente

Para el caso en que es un gas el que se disuelve en un líquido se deben de considerar las siguientes leyes:

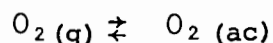
Ley de Raoult.- Establecer que la presión parcial del constituyente volátil de una solución es igual a la presión del vapor del constituyente puro multiplicado por la fracción molar de tal constituyente en la solución $P_1 = N_1 P_1^o$ ¹

Ley de Henry.- Menciona que a temperatura constante, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido. El factor de proporcionalidad K' se llama constante de la ley de Henry. Su magnitud depende de la naturaleza del gas y el solvente, temperatura y unidades en que se expresa P_2 ²

$$N_2 = K' P_2$$

La estricta aplicación de la ley de Henry se limita a las presiones bajas y no es aplicable, cuando los gases disueltos reaccionan con el solvente o bien se ionizan

La siguiente ecuación representa el equilibrio del sistema en donde el oxígeno se disuelve y se desprende del agua³



que tiene la constante de equilibrio

$$K = \frac{\{O_2(ac)\}}{\{O_2(g)\}}$$

donde $\{O_2(ac)\}$ es la actividad de oxígeno en el agua y $\{O_2(g)\}$

es la actividad de oxígeno en la fase gaseosa. La ley de Henry se puede expresar de la siguiente manera

$$K_H = \frac{[O_2(ac)]}{P_{O_2}}$$

si $\{O_2(g)\}$ se aproxima a P_{O_2} y $\{O_2(g)\} \approx [O_2(ac)]$ entonces la Ley de Henry puede expresarse como

$$K_H = \frac{[O_2(ac)]}{P_{O_2}}$$

en soluciones diluidas y gases perfectos, K_H se aproxima a K ; esta ley se utiliza para aguas dulces naturales en equilibrio con la atmósfera terrestre

En esta práctica, se medirá la concentración de oxígeno disuelto en agua destilada a diferentes temperaturas, así como se determinará también en agua con NaCl a diferentes concentraciones y temperaturas

Procedimiento

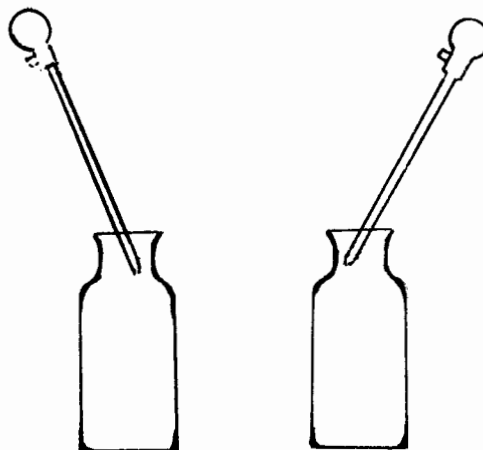
1. Con las soluciones de NaCl proporcionadas y previamente saturadas de aire ($P_{O_2} \approx 0.21$), llene tres botellas especiales para determinar oxígeno disuelto (5, 10 y 15 g/L de NaCl)
 - a) A la primer botella, mídale la temperatura y determine el oxígeno disuelto, de acuerdo al procedimiento gráfico
 - b) A la segunda botella, sumérjala en un vaso de precipitados con agua caliente, introdúzcale un termómetro y espere a que la temperatura de la solución sea de 35°C .

Saque el termómetro y determine inmediatamente el oxígeno disuelto

c) A la tercera botella también caliéntela en un baño de agua, como en el caso anterior, sólo que la temperatura ascienda hasta 45°C. Saque el termómetro y determine inmediatamente el oxígeno disuelto de acuerdo al procedimiento gráfico⁴

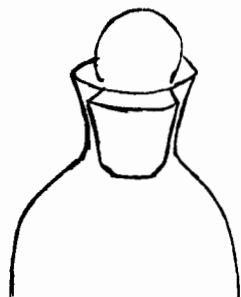
2. Utilizando el método gráfico, determine el oxígeno disuelto en agua destilada variando las temperaturas (5°C, 20°C o ambiente, 35°C y 50°C) empleando el refrigerador o los baños de agua caliente y determine la actividad (método del electrodo de membrana). Calibrar el probador, determinando la concentración de oxígeno en una muestra de agua destilada saturada con OD para el método gráfico (de Winkler modificado) y utilizar esta misma muestra para estandarizar el electrodo de membrana.

Procedimiento Gráfico. Determinación de oxígeno disuelto (modificación azida del método de Winkler)

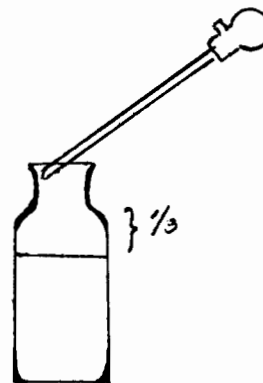


1) Llenar hasta el cuello la botella de oxígeno disuelto con la muestra, remueva burbujas de aire

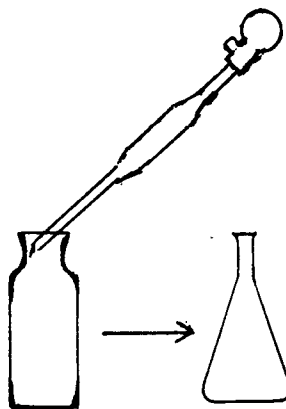
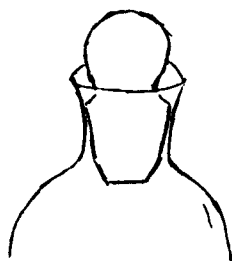
2) Agregue 2 mLs de solución de sulfato de manganeso y 2 mLs. de reactivo yoduro alcalino de azida, hasta abajo de la superficie del líquido



3) Tape con cuidado, evitando la formación de burbujas de aire y mezcle invirtiendo la botella por lo menos 15 veces. Cuando el precipitado se asiente, agite otra vez

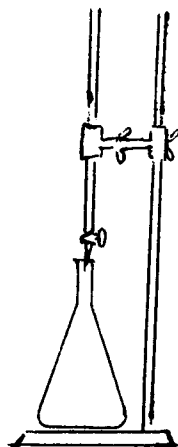


4) Cuando el precipitado se asiente por 2a. vez, ocupando por lo menos $\frac{2}{3}$ de la botella, agregue 2 mL de H_2SO_4 concentrado, dejando que el ácido corra por el cuello de la botella



5) Tape y mezcle invirtiendo suavemente hasta que la di solución sea completa

6) Tome una muestra de 200 mL y transfiera a un matraz Erlenmeyer



Cálculos:

1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mg/l}$ de oxígeno disuelto

7) Titule con tiosulfato de sodio usando como indicador 2 mL de almidón. El cambio de color es de azul a incoloro

Resultados

1. Elaborar una gráfica de concentración de OD (oxígeno disuelto) en mg/L respecto a la concentración de sales y otra de concentración de OD contra temperatura
2. Calcular K_H (que para este conjunto de condiciones se aproxima a K) para cada determinación hecha a las muestras de agua destilada. Trazar la gráfica de $\log K_H$ respecto a $1/T$ y determinar ΔH° mediante la siguiente ecuación

$$\log K = \Delta H^\circ / (2.4 RT) + \text{constante}$$

donde K es la constante de equilibrio, T la temperatura en grados Kelvin, ΔH° es la entalpía de la reacción en cal/mol y R es la constante de los gases ideales (1.99 cal/mol-°K). Tomar en cuenta, los valores reportados en la literatura. Corregir P_{O_2} en el aire seco, tomando en cuenta la presión de vapor antes de determinar K a cada temperatura. Recuerde que a temperatura constante, la presión parcial del oxígeno está dada por la ecuación

$$P_{O_2} = X_{O_2} (P_T - P_{H_2O})$$

donde X_{O_2} es la fracción de volumen de oxígeno en aire seco (generalmente 0.208), P_T es la presión total de la fase gaseosa y P_{H_2O} es la presión de vapor del agua. En condiciones atmosféricas normales, la corrección por presión del vapor del agua es despreciable

Evaluación de resultados

1. ¿Qué puede inferir de las gráficas?

2. ¿Los datos obtenidos por gráficas y ecuaciones son congruentes con la literatura? Explique
3. ¿Conviene trabajar con otros valores de temperatura y de conc. de sales?

Conclusiones

1. ¿Son fácilmente obtenibles los datos para sustituir en modelos teóricos?
2. ¿Qué sugiere para que los valores obtenidos en el laboratorio sean más congruentes con la literatura?
3. ¿Se cumplieron metas y objetivos? ¿o habría que variarlos?

Aparatos

- . Refrigerador
- . Baño de agua
- . Frascos para DBO (15 por grupo de estudiantes)
- . Suministro de aire
- . Analizador para oxígeno disuelto con electrodo de membrana específico
- . Matraces erlenmeyer, pipetas y buretas

Reactivos

- . Solución de sulfato manganoso
- . Reactivo álcali-yoduro-azida
- . Acido sulfúrico
- . Solución de almidón

- . Solución de tiosulfato de sodio
- . Soluciones de NaCl
 - a) 5 g de NaCl por litro de agua destilada
 - b) 10 g de NaCl por litro de agua destilada
 - c) 15 g de NaCl por litro de agua destilada

Aproximadamente 1 L de solución por grupo de estudiantes

- . Agua destilada a diferentes temperaturas

NOTA: Las primeras cinco soluciones, se preparan de acuerdo con los Métodos Estándar para análisis de aguas y aguas residuales, Método de Winkler modificado

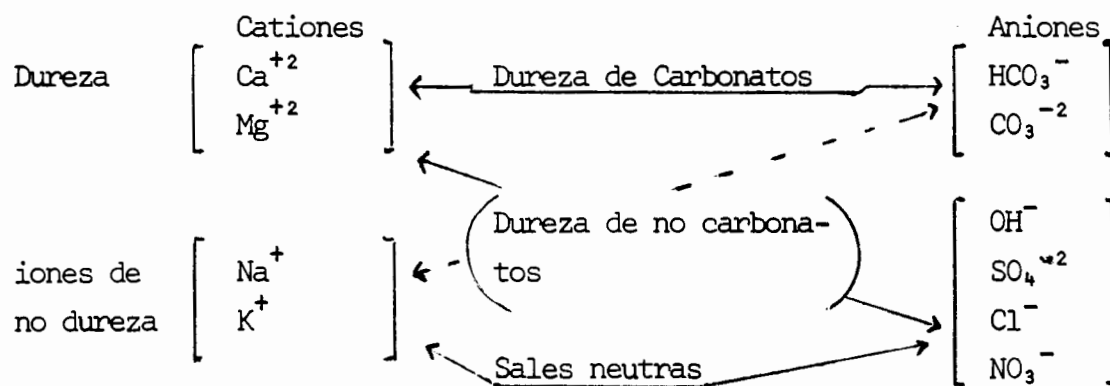
4.2 Determinación de dureza de calcio y dureza total

Las aguas duras son aquellas que requieren considerable cantidad de jabón para producir espuma y por todos es conocido que producen incrustaciones en las tuberías, principalmente en calderas, calentadores, etc. La presencia de los detergentes ha ayudado a disminuir el consumo de agua a nivel doméstico, pero para uso industrial el agua se debe de continuar ablandando

Las aguas pueden ser blandas (de 0 a 75 mg/L como CaCO_3), moderadas (de 75 a 150 mg/L como CaCO_3), duras (de 150 a 300 mg/L como CaCO_3) y muy duras (con mas de 300 mg/L como CaCO_3)⁵

La dureza en el agua se debe principalmente a la presencia de cationes metálicos divalentes que pueden reaccionar con el jabón para formar precipitados, y con los aniones para formar incrustaciones (o escamas)

La relación entre los principales cationes productores de dureza y otros iones minerales en el agua se pueden esquematizar de la siguiente manera⁶



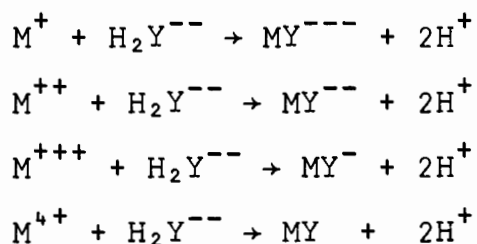
Cuando la dureza total es mayor que la dureza de carbonatos y bicarbonatos la cantidad de dureza equivale a la alcalinidad y se llama dureza de carbonatos. Al exceso de dureza se le denomina

dureza de no carbonatos. La dureza de carbonatos se precipita al hervir el agua y se puede renovar.

La dureza de un agua se mide aplicando el principio de formación de compuestos de coordinación. Uno de los agentes quelantes más comunes utilizados en la química analítica en esta determinación es el ácido etidendiaminotetracético (EDTA) que forma complejos de dureza no coloreados, por lo que se requiere agregar un agente quelante adicional para facilitar la detección del punto final a un pH de 10. Con esta valoración directa se obtiene la dureza total (la suma de dureza de calcio y dureza de magnesio)

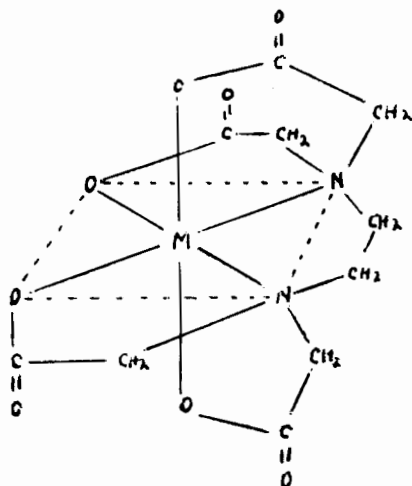
El EDTA $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ es un ácido tetraprótico que se representa convencionalmente por H_4Y , que no es tan soluble en el agua como lo es su sal disódica $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})^7$

El EDTA es un ligando que forma con todos los cationes complejos 1:1 independientemente de la carga iónica y del número de coordinación del catión



La estabilidad de ellos varía ampliamente, en general, los cationes de elevada carga iónica forman los complejos más estables y existen en disoluciones más ácidas (pH bajos)

El EDTA es un ligando hexadentado y la presencia de sus cinco anillos le imparten gran estabilidad. Una forma tridimensional de representarlo es la siguiente



El indicador utilizado en esta determinación es el negro erio-cromo T o NET, su nombre químico sería 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato; este indicador, unido al magnesio, forma un complejo de color rojo. Conforme se va agregando el titulante, se forma el complejo de EDTA + Ca^{++} y después se une el EDTA con el Mg^{2+} libre y más tarde con el Mg^{2+} unido al NET, con lo que el NET en solución toma un color azul. Todas estas reacciones se llevan a cabo a un pH de 10

Para la determinación de calcio, la solución se lleva a un pH de 12 y el indicador es la murexida (sal amónica de la purpurina). El viraje es de anaranjado a violeta

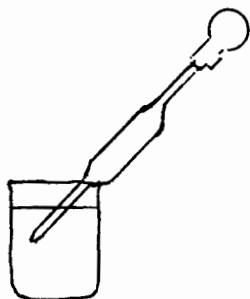
Procedimiento

Con las muestras proporcionadas, determinar en cada una la dureza de calcio, la dureza total y la dureza de magnesio (esta última por diferencia) ⁸

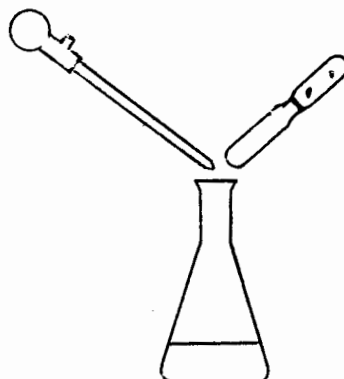
Resultados

Presentar en forma tabular los resultados y anotar si las muestras presentaban interferencias

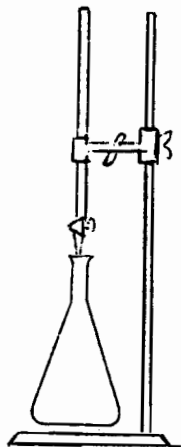
Procedimiento gráfico. I dureza de calcio



- 1) Tome una muestra de 25 mL de la solución problema transfiera a un matraz Erlenmeyer



- 2) Agregue 2 mL de NaOH, (pH=10) y 0,2 g de murexida (indicador)



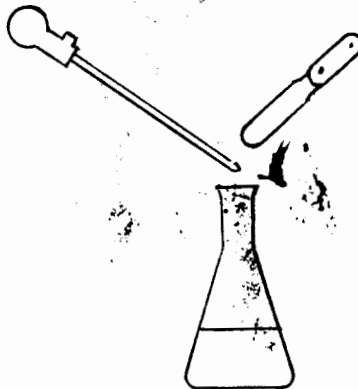
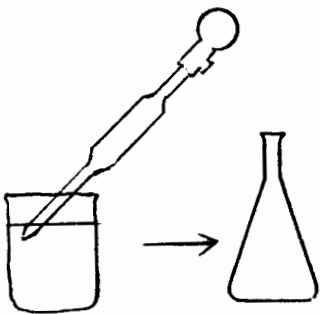
CALCULOS

1 mL de solución EDTA= 1 mg de dureza expresada como CaCO_3

$$\text{Ca}^{+2} \text{ (mg/L)} = (D_{\text{Ca}} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3) \times \frac{40}{100}$$

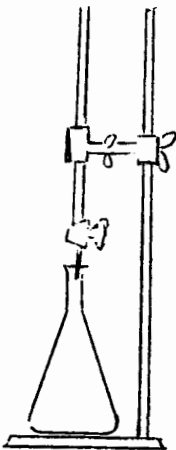
- 3) Titule con la solución de EDTA hasta cambio de coloración de rosa a púrpura

Procedimiento Gráfico. II Dureza total



4) Tome una muestra de 25 mL de solución problema, transfiera a un matraz Erlenmeyer y afore a 50 mL

5) Agregue un mL de solución buffer. Agregue 0.2 g de eriocromo negro T. Hacer la titulación antes de 5 minutos



6) Titule con la solución de EDTA. El cambio de coloración es de rojo vino a azul

CALCULOS

1 mL de solución EDTA= 1 mg de dureza expresada como CaCO₃

$$D_T - D_{Ca} = D_{Mg}$$

$$Mg^{+2} \text{ (mg/L)} = (D_{Mg} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ CaCO}_3) \times \frac{24}{100}$$

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: 1 mg de dureza de CaCO_3 equivalen a 1.00 mL de solución de EDTA

$$D_T - D_{\text{Ca}} = D_{\text{Mg}}; \text{Mg}^+ (\text{mg/L}) = (D_{\text{Mg}} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3) \times \frac{24}{100}$$

Evaluación de resultados

1. Analice los resultados de todas las muestras tomando en consideración las interferencias
2. Mencione cuáles serían los resultados si el pH de las soluciones no varía con las soluciones amortiguadoras

Conclusiones

1. Mencionar cuáles fueron los conocimientos nuevos y cuáles se reforzaron
2. ¿Cuáles son los errores que se pueden cometer al realizar esta determinación?

Aparatos

- . Bureta, pipetas, matraces Erlenmeyer

Reactivos

- . Soluciones problemas con dureza e interferencias
- . Solución valorada de EDTA
- . Solución de NaOH
- . Indicador murexida
- . Solución amortiguadora de amonio
- . Indicador negro eriocromo T

Ca(OH)₂, MgCO₃ (sales)

NOTA: Las soluciones empleadas en la determinación de dureza,
se prepararán de acuerdo al Standard Methods

4.3 Determinación de la dosis de reactivos precipitantes

Para la determinación de la dosis óptima de reactivos precipitantes, es necesario utilizar los conocimientos de estequiometría y tomar un exceso de un 40% para asegurar que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la derecha y con ello se obtenga una mayor cantidad de precipitado

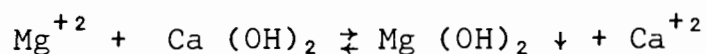
Procedimiento

A. Determinación de la dosis de reactivos precipitantes de la dureza de calcio y magnesio con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3

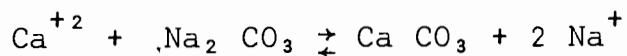
A.1 Determine la dureza de calcio (según el procedimiento I), la dureza total (según el procedimiento II) y la dureza de magnesio, dado que:

$$D_T = D_{Mg} + D_{Ca}$$

A.2 Obtenga la dosis de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ según la reacción siguiente:



A.3 Obtenga la dosis de Na_2CO_3 según:



y sume el calcio adicionado en A.2

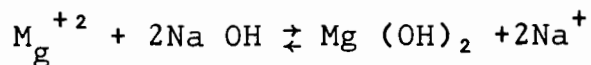
A.4 Prepare una solución conteniendo 1mg/mL de Na_2CO_3

A.5 Tome 400 mL de muestra y agregue las cantidades calculadas en A.2 y A.3. Agite

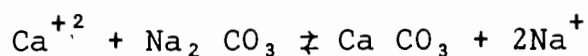
B. Precipitación de la D_{Ca} D_{Mg} con Na OH y $Na_2 CO_3$

B.1 Prepare una solución conteniendo 4 mg/mL de Na OH

B.2 Obtenga la dosis de reactivo según la reacción siguiente:



B.3 Obtenga la dosis de Na_2CO_3 según:



B.4 Tome 400 mL de muestra y agregue las cantidades calculadas. Agite, deje reposar y filtre 20 mL. de solución

C. Obtención de la eficiencia de remoción de la dureza de calcio total y de magnesio

C.1 Determine la dureza de calcio, total y de magnesio de la misma manera que en el paso A.1 para las soluciones obtenidas en A.5 y B.3

C.2 Obtenga la eficiencia de remoción de la dureza de calcio, total y de magnesio

$$\% \text{ de remoción de } Ca^{+2} \text{ y } Mg^{+2} = \frac{mo - mf}{mo} \times 100$$

mo: Cantidad inicial de Ca^{+2} o Mg^{+2} en mg/L

mf: Cantidad final de Ca^{+2} o Mg^{+2} en mg/L

D. Compare la eficiencia de remoción de dureza de Ca y Mg así como de la total por los dos métodos utilizados

Resultados

Reporte las cantidades obtenidas, así como las eficiencias de remoción para cada caso

Evaluación de resultados

1. ¿Cuáles fueron las mejores condiciones de precipitación en cuanto a reactivos se refiere?
2. ¿A qué se deben los resultados obtenidos desde el punto de vista de enlaces químicos y Kps?
3. ¿Cómo se podrían obtener mejores resultados (100% de eliminación) por este método de precipitación de dureza?

Conclusiones

1. ¿Cuáles serían los errores que se podrían evitar al realizar el tratamiento de una muestra utilizando estos métodos?
2. Concluya con respecto a los conceptos teóricos empleados en esta práctica, así como a los métodos analíticos empleados

Aparatos

- . Buretas y pipetas
- . Matraces volumétricos
- . Agitadores magnéticos y magnetos

Reactivos

- . Solución valorada de EDTA
- . Solución de NaOH
- . Indicador murexida

- . Solución amortiguadora de amonio
- . Indicador negro eriocromo T
- . Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 (sales) y NaOH (lentejas) o solución concentrada

NOTA: Las soluciones empleadas en la determinación de dureza, se preparan de acuerdo al Standard Methods

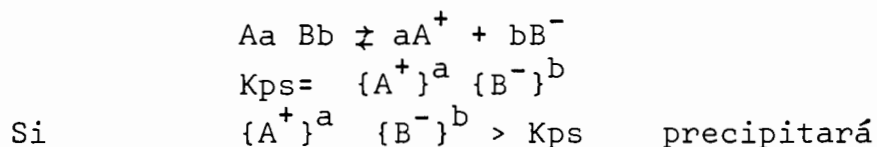
4.4 Determinación de condiciones de precipitación de fósforo de fosfato

Esta determinación ilustra la formación de un sistema en donde se presentan dos fases en equilibrio; una de ellas (P-PO₄) se desea eliminar del sistema, variando las condiciones de pH y con dos reactivos diferentes, para probar con cuál se obtiene mayor eficiencia. La determinación de la concentración inicial del P-PO₄ así como su concentración final se lleva a cabo mediante métodos colorimétricos ya estudiados en el capítulo 3

En los métodos de precipitación gravimétrica, el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble

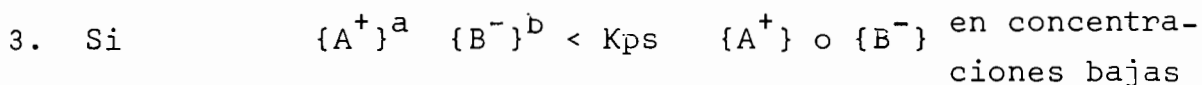
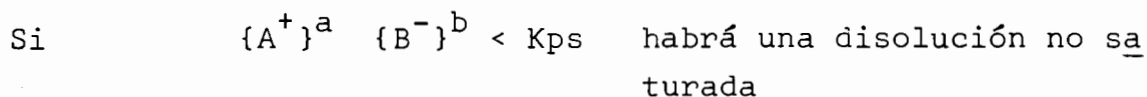
Aplicando el producto de solubilidad a la precipitación⁹

1. Precipitación



El principio del producto de solubilidad permite explicar y predecir hasta qué punto es completa una reacción de precipitación

2. Disolución de precipitados



Para prevenir la precipitación de una sal ligeramente soluble

tiene que añadirse alguna sustancia que mantenga la concentración de uno de los iones tan baja que no se alcance el producto de solubilidad de la sal ligeramente soluble

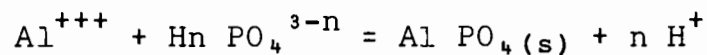
Precipitación de fósforo de fosfatos¹⁰

Los fosfatos se pueden precipitar con:

Fe (III), Al (III) y Ca (II)

bajo condiciones favorables de pH

La cantidad necesaria de iones metálicos, para precipitación, obedece la siguiente estequiometría de la reacción



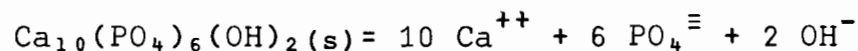
por tanto, se necesita 1 mol de Al (III) o de Fe (III) para precipitar un mol de fósforo

Bajo condiciones neutras y alcalinas el Fe PO₄ y el Al PO₄ son bastante solubles

A pH altas, una parte considerable de hidróxido se coprecipita con los fosfatos y la eficiencia estequiométrica de la remoción de los fosfatos disminuye, (el Al⁺⁺⁺ se hidroliza a un pH más elevado de el Fe⁺⁺⁺)

En el rango de pH alcalino, los iones Ca⁺⁺ pueden precipitar a los fosfatos

La solubilidad de los fosfatos está controlada por el equilibrio de solubilidad del hidroxiapatito



El llamado fosfato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$, no se forma bajo tales condiciones

La constante de equilibrio para la ecuación anterior indica que la adición de Ca^{++} y el ajuste apropiado del pH podría convertir en insignificante la concentración residual del fósforo soluble

Procedimiento

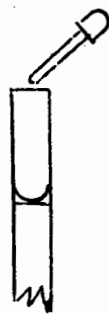
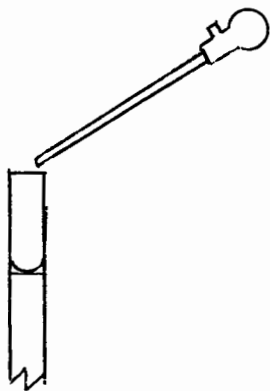
1. Determine P- PO_4 de la muestra proporcionada, utilizando el método gráfico (colorimétrico)
2. Determine la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para precipitar aproximadamente 100 mL de muestra al pH correspondiente
3. Determine la cantidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para precipitar aproximadamente 100 mL de muestra al pH correspondiente.

Procedimiento gráfico. Determinación de P-PO₄



1) Tome 50 mL de muestra o alicuota diluida a 50 mL en un tubo Nessler, afore a 100 mL

2) Agregue una gota de fenolftaleína, (si la muestra se torna rosa, adicione ácido fuerte, hasta que desaparezca el color)



3) Agregue 4 mL de molibdato de amonio y agite

4) Agregue 10 gotas de cloruro estanoso y agite, espere 10 minutos para desarrollo de color

5) Mida el % de transmitancia a 690 mμ en celdas de 1 cm. El tiempo de lectura no debe exceder de 2 min.

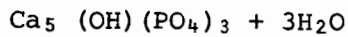
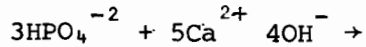
6) Obtenga la concentración de P-PO₄ utilizando la curva de calibración y la ecuación:

$$C(P-PO_4) = \frac{\mu\text{g de la curva de calibración}}{\text{Vol. de muestra}}$$

7) Curva de Calibración Mida 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4 mL de la solución estándar de P-PO₄ (0.05 mg/mL) y afore a 100 mL. Continúe con los pasos del 2) al 5) y grafique.

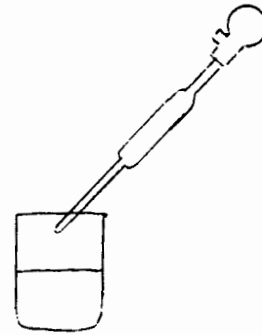
Procedimiento para precipitación de P-PO₄ con Ca(OH)₂

- 1) Utilizando la siguiente ecuación

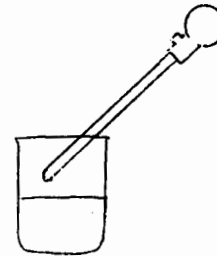
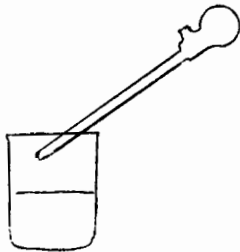


Determine la cantidad de reactivo precipitante para 100 mL de muestra

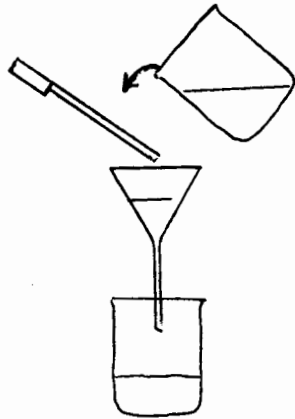
$$(C_{\text{Ca(OH)}_2} = 2.2 \text{ mg/mL de Ca}^{+2})$$



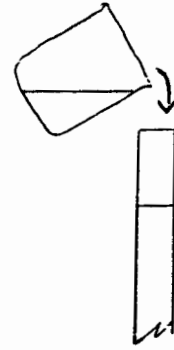
- 2) En un vaso de precipitados de 250 mL ponga 100 mL de muestra (a la que por el procedimiento I se le determinó la conc. de P-PO₄)



- 3) Agregue la cantidad calculada de reactivo precipitante [Ca(OH)₂], utilice un agitador magnético
- 4) Ajuste el pH usando soluciones el ácido o de base (según sea el caso) registre los mililitros gastados para obtener las condiciones de pH que le correspondan (6, 8, 10 ó 12)

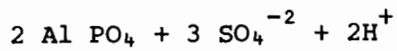
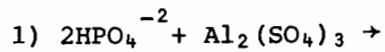


5) Filtre 50 mL de la muestra (por medio de un embudo de vidrio y papel filtro)



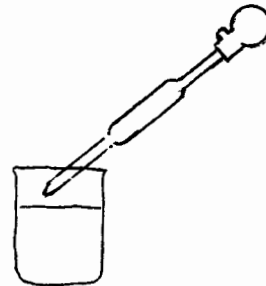
6) Transfiera los 50 mL a un tubo Nessler y determine la concentración de P-PO₄ utilizando el procedimiento I

Procedimiento para precipitación de P-PO₄ con Al₂(SO₄)₃

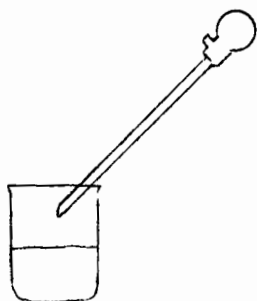


Determine la cantidad de reactivo precipitante para 100 mL de muestra

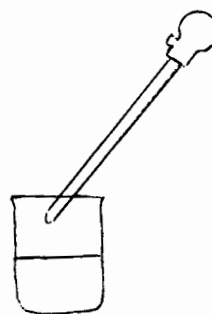
$(C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 5 \text{ mg/mL})$



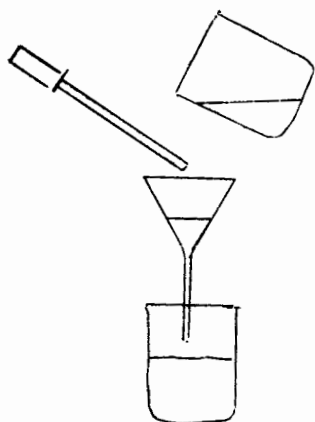
2) En un vaso de precipitados de 250 mL ponga 100 ml de muestra (a la que por el procedimiento I se le determinó la conc. de P-PO₄)



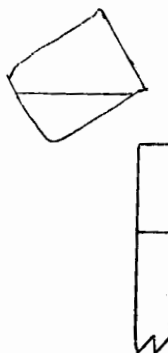
3) Agregue la cantidad calculada de reactivo precipitante $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ utilice un agitador magnético



4) Ajuste el pH usando soluciones de ácido o de base (según sea el caso) registre los mililitros gastados para obtener las condiciones de pH correspondientes (3, 5, 7 ó 9)



5) Filtre 50 mL de la muestra (por medio de un embudo de vidrio y papel filtro)



6) Transfiera los 50 mL a un tubo Nessler y determine la concentración de P-PO_4 utilizando el procedimiento I

Resultados

1. Elaborar la curva patrón de $P-PO_4$, para el método colorimétrico
2. Reportar las concentraciones inicial y final de $P-PO_4$ contenido en la muestra
3. Con los datos de todo el grupo, grafique concentración de $P-PO_4$ mg/mL contra pH, para ambos reactivos
4. Con los datos de todo el grupo, grafique pH contra % de remoción de $P-PO_4$, para ambos reactivos

Evaluación de resultados

1. ¿Qué puede inferir de las gráficas con respecto a los reactivos precipitantes empleados?
2. Compare los datos obtenidos en el laboratorio y los reportados en la literatura para el equilibrio de fosfatos. ¿Qué puede deducir de esta comparación?

Conclusiones

1. Si la muestra analizada fuera un agua residual de tipo doméstico (con detergentes fosfatados presentes), ¿utilizaría el mismo método de análisis? Explique
2. ¿Se puede decir que se alcanzó un equilibrio del sistema $P-PO_4$ en el laboratorio? Explique las omisiones o errores que se deben de corregir para alcanzar dicho equilibrio

3. ¿Se alcanzaron las metas y objetivos planteados inicialmente?
4. ¿Cuál es la importancia de esta determinación en las aguas residuales?

Aparatos

- . Espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb (o equivalente)
- . Celdas, pipetas graduadas, vasos de precipitados, embudo
- . Agitadores magnéticos y magnetos
- . Tubos Nessler y gradilla

Reactivos

- . Solución de molibdato de amonio
- . Solución de cloruro estanoso
- . Solución de fenolftaleína (indicador)
- . Acido sulfúrico 0.1 N
- . Hidróxido de sodio 0.1 N
- . Solución de hidróxido de calcio ($C_{\text{Ca(OH)}_2} = 2.2 \text{ mg/mL de Ca}^{+2}$)
- . Solución de sulfato de aluminio (5 mg/mL)
- . Solución problema con aproximadamente 0.3 mg/100 mL de P-PO₄, aproximadamente 300 mL por grupo de estudiantes

NOTA: Las primeras 3 soluciones se preparan de acuerdo a los Métodos Estándar para Análisis de Aguas y Aguas Residuales

4.5 Obtención de la dosis óptima de coagulación al mejor pH

En esta parte se pretende contribuir al estudio de los sistemas coloidales y aplicar al proceso de coagulación para remover turbiedad añadiendo una dosis óptima de coagulante a un pH adecuado

Coagulación.- Proceso importante que se aplica ampliamente en el tratamiento de agua, particularmente en abastecimientos superficiales. También se usa en el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales

Con el proceso de coagulación química se va a remover¹¹:

- a) Turbiedad, inorgánica y orgánica
- b) Color, verdadero o aparente
- c) Bacterias nocivas y otros patógenos
- d) Algas y otros organismos planctónicos
- e) Sustancias que producen olor y sabor
- f) Fosfatos, que sirven como nutrientes para el crecimiento de algas

Debido a que las aguas residuales varían y fluctúan ampliamente en calidad, la floculación y coagulación necesarias se determinan mejor en la práctica por ensayo

La dosis requerida de coagulante se encuentra mediante las llamadas pruebas en jarras que se llevan a cabo en un agitador de laboratorio

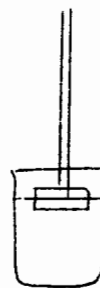
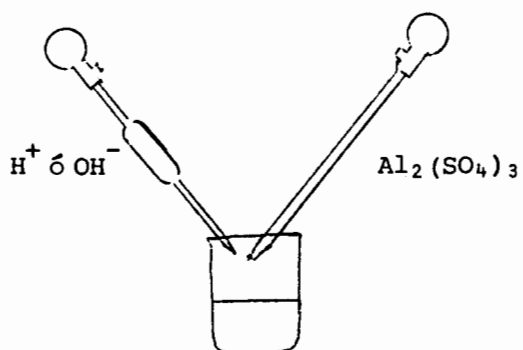
Es necesario mantener constantes todos los parámetros de prueba que sean posibles, pues la coagulación depende de tantas variables que son interdependientes en sí mismas

Procedimiento

1. Determine la turbiedad inicial para la muestra inorgánica
2. Realice la prueba de jarras primero variando el pH y manteniendo la dosis de coagulante constante; después repítala con el pH encontrado como óptimo y variando la dosis de coagulante

Para evaluar el punto óptimo se toman las turbiedades de las muestras tratadas.

Obtención del mejor pH de coagulación (I)



A) Ajuste el pH
(3, 5, 7, 9, 11, 13)
a 600 mL de muestra
y agregue 20 mg/L de
 $Al_2(SO_4)_3$

B) Mezcle según la siguiente
secuencia

- 1 minuto a 100 rpm
- 5 minutos a 30 rpm
- 10 minutos a 20 rpm



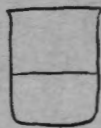
C) Deje sedimentar durante
10 minutos y tome 25 mL
del sobrenadante para
determinar turbiedad

D) Turbiedad

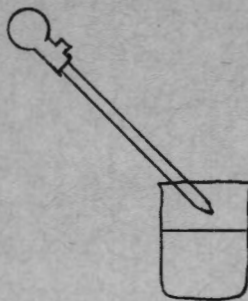
1. Tome 25 mL de la muestra
2. Seleccione la escala de
medición
3. Calibre el aparato con el
estándar específico
4. Tome la lectura

$$\%RT = \frac{T \text{ inicial} - T \text{ final}}{T \text{ inicial}} \times 100$$

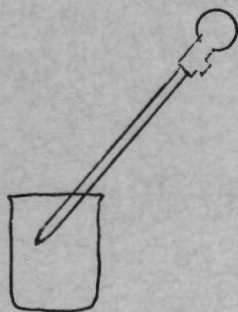
Obtención de la mejor dosis de coagulante al mejor pH (II)



E) Mida 600 mL de muestra y transfiera a un vaso de pps. grande



F) Ajuste el pH correspondiente a la máxima remoción de turbiedad obtenida en (I)



H) Siga los pasos del B) al D) y calcule % RT

G) Agregue la dosis de coagulante correspondiente (10, 20, 30, 40, 50 ó 60 mg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

NOTA:

Para la muestra orgánica siga los pasos E), G) y H) el pH no se variará

Resultados

1. Reporte en forma de tabla el valor de la turbiedad inicial, la final y el % de remoción a cada pH (manteniendo la dosis de coagulante constante)
2. Reporte en forma de tabla el valor de la turbiedad inicial, la final y el % de remoción, a diferentes dosis de coagulante a pH constante

Evaluación de resultados

1. Observe los resultados y diga si el pH óptimo y la mejor dosis de coagulante resultan económicas y factibles, ya en la práctica, suponiendo que se pudiera encontrar un agua con las características que tiene la del laboratorio
2. Consulte la literatura y compare los valores obtenidos en el laboratorio con los reportados en los libros

Conclusiones

1. Mencione la importancia de llevar a cabo con las mayores precauciones la prueba de jarras
2. Diga en qué puntos se deben de extremar las precauciones para que la prueba de jarras sea un ensayo representativo del proceso de coagulación
3. ¿Considera que la medición de la turbiedad es una determinación definitiva para evaluar la eficiencia de esta prueba?

Aparatos

- . Agitador de paletas de 6 plazas (con máximo 100 rpm)
- . Turbidímetro Hach o equivalente
- . Vasos de precipitados de 1 litro, pipetas graduadas y probetas

Reactivos

- . Muestra de agua preparada con \approx 100 UTN (9 litros por grupo de estudiantes)
- . Solución de sulfato de aluminio (1 mL = 5 mg)
- . Solución de H_2SO_4 0.1 N
- . Solución de NaOH 0.1 N

NOTA: De las tres últimas soluciones se requieren 100 mL por grupo de estudiantes .

4.6 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

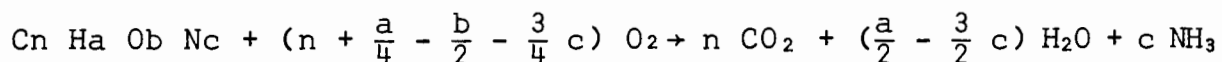
En esta parte se determinará el oxígeno disuelto en muestras de agua de diferente naturaleza con diversas condiciones de almacenamiento; se les determinará oxígeno disuelto inicial y oxígeno disuelto después de un período de incubación, ya que el método de la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno consiste en llenar una botella con muestra; la botella debe estar hermética y se incuba bajo condiciones específicas por un tiempo determinado

El oxígeno disuelto inicial y final, se determina mediante el método de Winkler, modificación azida

De acuerdo con C.N. Sawyer y P.L. Mc. Carty¹², la demanda bioquímica de oxígeno se define como la cantidad de oxígeno requerida por las bacterias para descomponer a la materia orgánica bajo condiciones aeróbicas

Esta prueba se utiliza para determinar la contaminación de desechos domésticos e industriales en términos del oxígeno disuelto y se utiliza también para evaluar la capacidad de purificación de un cuerpo receptor o la eficiencia de una planta de tratamiento

Por medio de la prueba de la DBO, se simulan las condiciones que pueden prevalecer en la naturaleza y se considera como un procedimiento de oxidación húmeda en el que los organismos vivientes oxidan a la materia orgánica a dióxido de carbono, agua y amoníaco. La siguiente ecuación es una generalización de este proceso



Tomando como base esta relación, se pueden interpretar los datos de la DBO en términos de materia orgánica, así como la cantidad

de oxígeno utilizada durante la oxidación

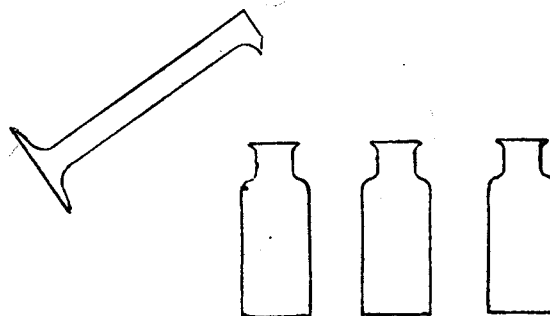
Como la mayoría de las aguas residuales contienen más materiales demandantes de oxígeno que la cantidad de OD disponible en el agua saturada de aire, es necesario diluir la muestra antes de la incubación para conducir la demanda de oxígeno y proporcionar un balance adecuado. Como el crecimiento bacterial, requiere nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y trazas de metales, éstas se adicionan a un agua de dilución, la cual está amortiguada para asegurar que el pH de la muestra incubada, permanece en un rango útil para el crecimiento de las bacterias. La estabilización completa, de una muestra puede requerir un período de incubación demasiado largo para fines prácticos, por tanto, se han aceptado como período de incubación estándar 5 días (Standard Methods for the examination of Water and Waste Water)¹³

Procedimiento

1. Se proporcionarán muestras de agua negra cruda y tratada por algún proceso biológico muestreadas el mismo día; unas con refrigeración y otras que se hayan mantenido a temperatura ambiente.
2. Se empleará el método de las diluciones para determinarles la DBO. Procedimiento gráfico. Así mismo para la determinación de oxígeno disuelto, se utilizará el método de Winkler modificado (consultar parte 4.1)

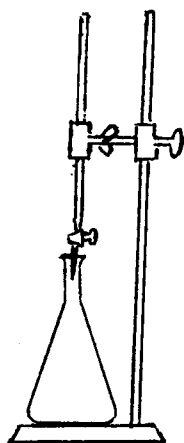
NOTA: Si no se tienen DBOs previas, se recomiendan diluciones de 0.0 a 10% para desechos industriales concentrados; de 1 a 5% para aguas residuales crudas o sedimentadas; de 5 a 25% para efluentes tratados biológicamente y de 25 a 100% para aguas de ríos contaminados

Procedimiento gráfico. Demanda Bioquímica de Oxígeno
Técnica de la dilución

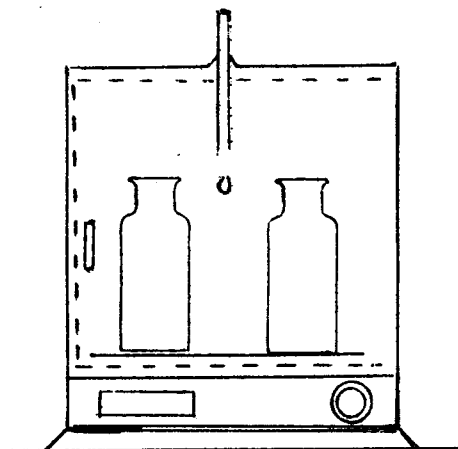


1. Preparar un litro de dilución (P), adecuada a las características de la muestra (Ver Nota de procedimientos)

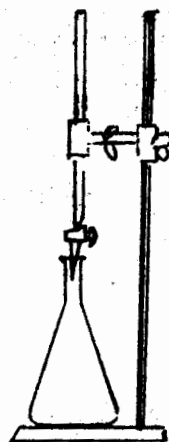
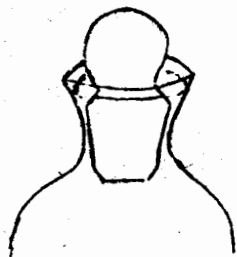
2. Dividir la muestra en 3 botellas de DBO



3. En una de las tres botellas, determinar oxígeno disuelto, mediante el método volumétrico. (D)



4. Incubar a 20 °C durante 5 días las otras dos botellas, junto con una testigo que contenga agua de dilución



5. Tomar precauciones para que el sello hidráulico permanezca durante el período de incubación

6. Determinar oxígeno disuelto al quinto día mediante el método volumétrico (D_2).

Resultados

1. Reporte en forma tabular las DBO_5 en mg/L para cada muestra utilizando la siguiente fórmula:

$$DBO \text{ mg/L} = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

donde:

D_1 = Oxígeno disuelto de la muestra diluida inmediatamente después de la preparación, mg/L

D_2 = Oxígeno disuelto de la muestra diluida después de 5 días de incubación a 20 °C, mg/L

P = Fracción volumétrica de la muestra, expresada en decimales

Evaluación de resultados

1. ¿Qué puede inferir acerca de los resultados obtenidos para cada muestra en las diferentes condiciones de almacenamiento?
2. ¿Tienen alguna utilidad los resultados de la DBO determinados en los efluentes de cada uno de los procesos biológicos?

Conclusiones

1. ¿Considera que el conocimiento de esta determinación es útil dentro de la Química Sanitaria? Explique
2. Dentro de toda la determinación de la DBO , ¿Cuáles considera que sean los pasos en los que se deban de extremar las precauciones?

Aparatos

- . Botellas especiales para la determinación de oxígeno disuelto
- . Incubadora con una temperatura de 20 °C
- . Pipetas, buretas, matraces Erlenmeyer

Reactivos

- . Solución del sulfato manganoso
- . Reactivo álcali-yoduro-azida
- . Acido sulfúrico
- . Solución de almidón
- . Solución de tiosulfato de sodio

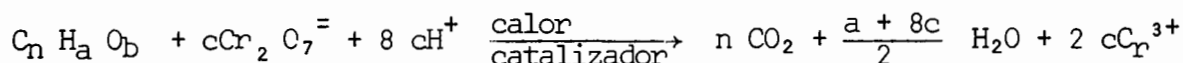
NOTA: Las soluciones se preparan de acuerdo a los Métodos Estándar para análisis de aguas y aguas residuales, Método de Winkler modificado.

4.7 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Esta prueba se basa fundamentalmente en reacciones de óxido-reducción ya que la mayor parte de la materia orgánica se oxida en presencia del dicromato de potasio en medio ácido. El dicromato que no se reduce, se titula con sulfato ferroso amoniacal, así, se determina la cantidad de dicromato consumido y la cantidad de materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente

De acuerdo a los Métodos Estándar para análisis de aguas y aguas residuales¹⁴, se debe utilizar un catalizador (sulfato de plata) que oxida los compuestos alifáticos de cadena larga y también reacciona con cloruros, bromuros y yoduros formando precipitados, que los oxida parcialmente. La presencia de haluros se elimina en gran parte mediante el sulfato de mercurio, que forma complejos, ántes del procedimiento de reflujo

La oxidación se lleva a cabo a través de la reducción del dicromato a ion crómico en medio ácido y la estequiometría de la reacción de reducción es como sigue (Sawyer C.N. y P.L Mc Carty)¹⁵



$$\text{donde: } c = \frac{2}{3} n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Una vez que se lleva a cabo la digestión con dicromato se determina la cantidad residual de este oxidante mediante un reductor, en este caso, el sulfato ferroso amoniacal. El hierro se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Se emplea como indicador el ferroín, el cual contiene el compuesto 1-10 fenantrolina, que forma un complejo con los iones ferrosos. La solución pasa de color naranja

(dicromato) a verde (cromo 3 +); el punto final de la valoración es cuando la solución se torna café rojiza

Procedimiento

Determinar DQO en cada una de las siguientes muestras:

- Muestra 1 Aguas negras
- Muestra 2 Blanco de agua destilada
- Muestra 3 Solución de caldo lactosado 300 mg/L
- Muestra 4 Solución de Acetato de Sodio 750 mg/L
- Muestra 5 Solución de Acetato de Sodio 750 mg/L*

* Adicionar H_2SO_4 concentrado, sin adicionar Ag_2SO_4

Llevar a cabo la determinación de la DQO de acuerdo al procedimiento gráfico (excepto en la muestra 5)

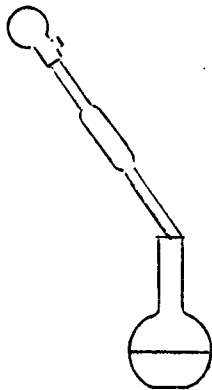
Resultados

1. Colocar los datos en forma tabular para DQO de cada muestra
2. Anotar también la normalidad del sulfato ferroso amoniacal

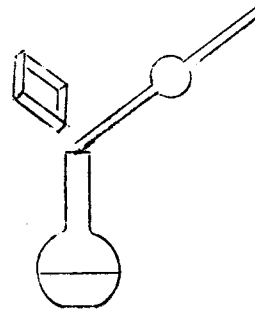
Evaluación de resultados

1. ¿Qué puede deducir acerca de los diferentes resultados obtenidos para cada una de las muestras, tomando en cuenta su composición?
2. En las muestras 4 y 5, ¿qué puede deducir acerca del efecto del catalizador sobre el acetato de sodio?
3. ¿De qué manera influiría en los resultados la temperatura de la muestra en el momento de la titulación?

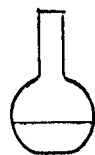
Demanda Química de Oxígeno (DQO)



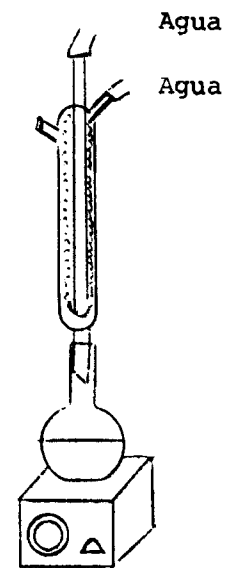
1) Vierta una muestra de 20 mL (o alicuota diluida a 20 mL) en un matraz de boca esmerilada de 250 mL.



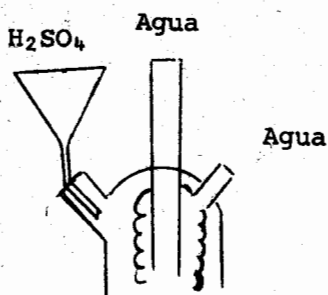
2) Agregue 0.4 g de Hg SO₄ (para eliminar la interferencia de cloruros) y 10 mL de K₂Cr₂O₇ 0.25 N.



3) Agregue perlas para control de la ebullición

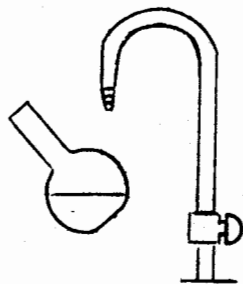


4) Coloque el matraz en el aparato de reflujo y haga circular el agua de enfriamiento

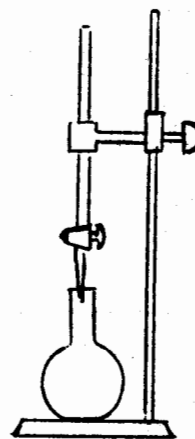


- 5) Adicione 30 mL de H_2SO_4 (con catalizador de sulfato de plata) por la abertura del condensador con ayuda de un embudo de vidrio.

- 6) Antes de quitar el embudo agregue 20 mL de agua des-tilada con objeto de lavar el condensador.
- 7) Conecte la parrilla de ca-lentamiento y deje reflujando durante 2.0 hrs.

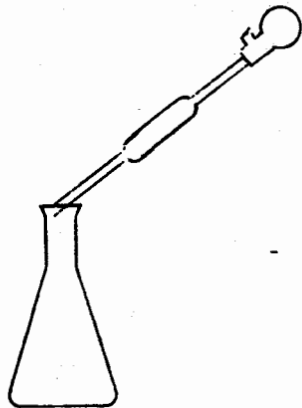


- 8) Retire el matraz y enfríe con baño de agua hasta temperatura ambiente.

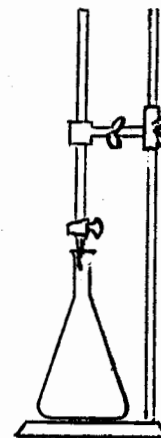


- 9) Agregue 2 gotas de indicador ferroín y titule el exceso de $K_2Cr_2O_7$ con sulfato ferroso amoniacal 0.025 N. El punto final de la reacción se obtiene cuando el indicador se torna café. La secuencia de colores en el matraz será: Anaranjado \rightarrow verde \rightarrow Azul \rightarrow café.

Cálculo de la Normalidad de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$



- i) Agregue 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.25 N a un matraz Erlenmeyer y 30 mL de H_2SO_4 conc. diluya a 100 mL con H_2O destilada



- ii) Después de enfriamiento a temperatura ambiente, titule como en el paso número 9)

- iii) Se determina la normalidad del $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ según:

$$\frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2}} = N_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2}$$

Cálculo de la DQO en mg/L

$$C_{DQO} = \frac{(a-b) \cdot N \cdot (8000)}{\text{mL de muestra}}$$

donde:

a= mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
requeridos para titular blanco*

b= mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
requeridos para titular la muestra

N= Normalidad del $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (calculada)

* Se toman 20 mL de agua destilada y se procede con los pasos del 1) al 9)

Conclusiones

1. Compare la determinación de la DQO con la de la DBO y mencione ventajas y desventajas
2. ¿Es arbitraria la elección de la Normalidad del titulante en la prueba de DQO? Explique

Aparatos

- . Plato o manto eléctrico de calentamiento
- . Matraces de destilación, de 250 mL de capacidad con condensador de reflujo
- . Bureta, pipetas, probeta
- . Perlas para control de la ebullición

Reactivos

- . Solución estándar de dicromato de potasio, 0.025N
- . Solución de ácido sulfúrico y sulfato de plata
- . Acido sulfúrico concentrado
- . Solución de indicador ferroín
- . Solución estándar de sulfato ferroso amoniacal aproximadamente 0.25N (Valorada)
- . Soluciones problema (aproximadamente 50 mL por grupo de estudiantes) de acetato de sodio (750 mg/L) y de caldo lactosado (300 mg/L)
- . Aguas negras
- . Blanco de agua destilada

NOTA: Las soluciones para la determinación de la DQO, se preparan de acuerdo a los Métodos Estándar para análisis de aguas y aguas residuales.

4.8 Cloración de agua residual¹⁶

El principal objetivo de la cloración es la destrucción de microorganismos

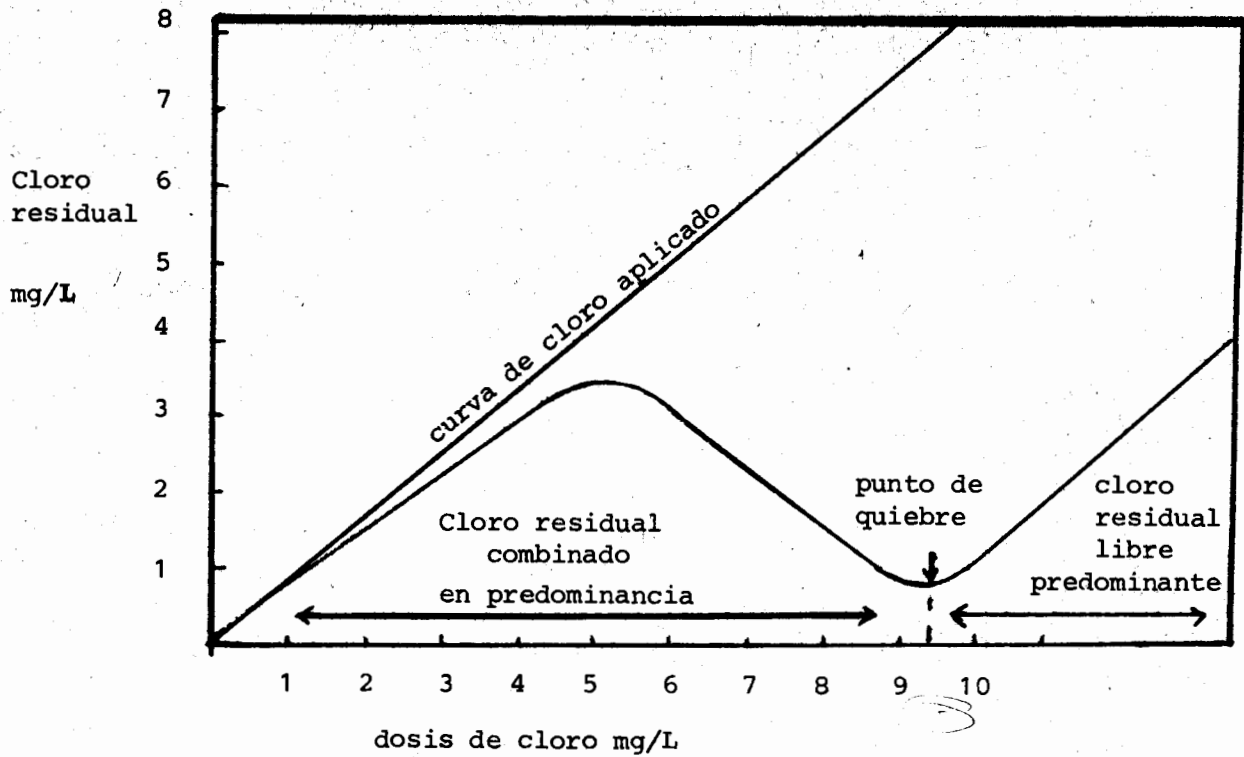
El cloro en el agua puede estar presente como cloro libre (en forma de ácido hipocloroso e ion hipoclorito o ambos), o como cloro combinado (cloraminas y otros derivados del cloro). Ambos, libre o combinado, pueden estar presentes simultáneamente

La demanda de cloro de un agua la causan reductores inorgánicos, tales como los iones ferrosos, manganosos, nitritos, sulfuros y sulfitos

La demanda de cloro en el agua es la diferencia entre la cantidad de cloro aplicada a un efluente tratado y la cantidad de cloro libre, combinado o total que permanece al final del periodo de contacto

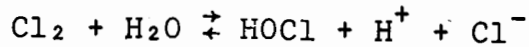
Cuando se agrega suficiente cloro se puede alcanzar el "punto de quiebre", el cual depende del pH, relación de cloruros o compuestos nitrogenados presentes y otros factores

Una de las ventajas más importantes de la cloración es el número de reacciones que pueden resultar del cloro con otros compuestos tales como amonio, fierro, manganeso, sulfuros y proteínas, y con compuestos como el fenol produce problemas de sabor y olor.

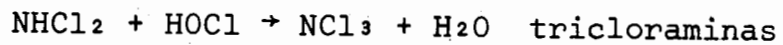
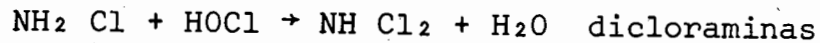


Reacciones del cloro

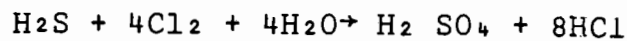
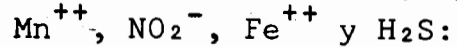
Con agua:



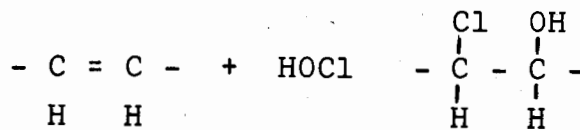
Con el ión amonio:



Con agentes reductores por ejemplo:



Con compuestos orgánicos que posee ligaduras insaturadas

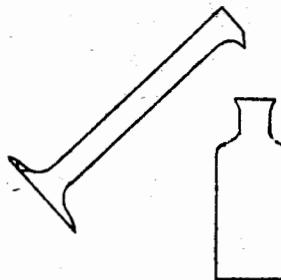
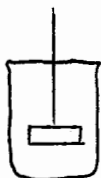


El método de laboratorio está diseñado para determinar la demanda inmediata, así como también otras demandas en períodos de contacto grandes. La determinación de la demanda se hace para conocer la cantidad de cloro que puede aplicarse al agua, para producir cloro específico libre, combinado o cloro residual aprovechable después de un período de contacto seleccionado

Procedimiento

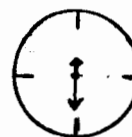
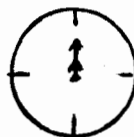
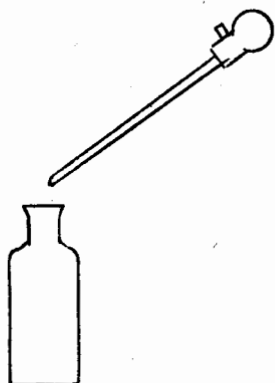
1. Determinar la dosis óptima y el mejor pH de coagulación de acuerdo a la parte 4.5, a la muestra de agua negra
2. Clorar a punto de quiebre de acuerdo al procedimiento gráfico
 - a) el agua negra tratada
 - b) el agua negra cruda
 - c) el agua destilada
3. Determinar mg/L de Cl_2 (demanda de cloro) por el método yodométrico.

Cloración a Punto de Quiebre



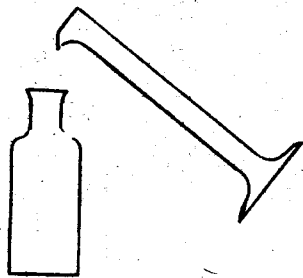
1) Procese 4 litros de agua negra de acuerdo al procedimiento de la práctica anterior considerando la dosis óptima y el mejor pH

2) Tome una muestra de 250 mL y transfiera a una botella de 300 mL

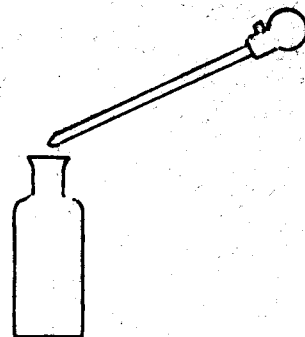


3) Agregue a cada botella los mililitros de la solución de cloro que le corresponden:
(de 1 a 30 mL)

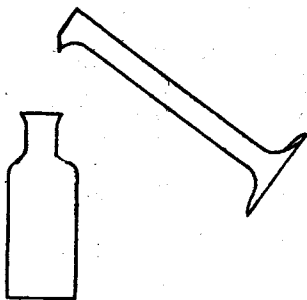
4) Espere 45 minutos y determine el cloro residual de acuerdo con los pasos 9), 10), 11) y 12)



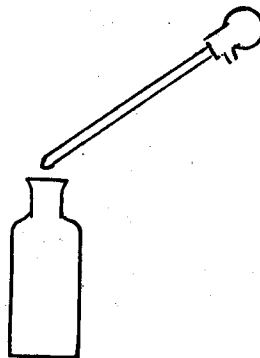
5) Tome 250 mL de agua libre de cloro (destilada) y transfiera a una botella de 300 mL



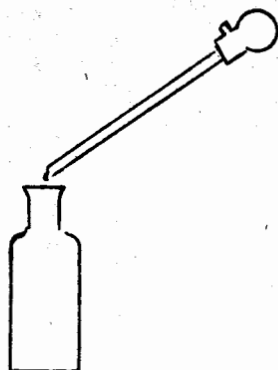
6) Agregue a cada botella los mililitros de solución de cloro que le correspondan (de 1 a 30 mL) espere 30 minutos y siga con los pasos 9), 10), 11) y 12



7) Tome 250 mL de agua negra y transfiera a una botella de 300 mL



8) Agregue a cada botella los mililitros de la solución de cloro que le correspondan (de 1 a 30 mL) espere 30 minutos y siga con los pasos 9), 10), 11) y 12)



9) Agregue 2.5 mL de ácido acético a la muestra de 250 mililitros



10) Vierta 0.5 gramos de yoduro de potasio

618- N. 119
Reyna 676-88-83

11) Titule inmediatamente con tiosulfato de sodio. Use como indicador almidón

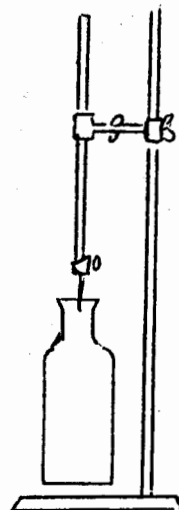
12) Cálculos:

$$\text{mg/l. de Cl}_2 = \frac{(A + B) \times N \times 35450}{\text{mL de muestra}}$$

A= Vol. de tiosulfato en mL

N= Normalidad de tiosulfato

B= Volumen agregado al "blanco" de agua



Resultados

1. Reporte en forma tabular los resultados
2. Obtenga una gráfica de dosis de cloro en mg/L contra cloro residual en mg/L para los tres tipos de aguas.

Evaluación de resultados

1. Evalúe los resultados obtenidos para el agua tratada y cruda
2. ¿Los resultados obtenidos muestran el punto de quiebre? ¿Considera conveniente eliminar algunos puntos o elaborar las curvas más detalladamente?

Conclusiones

1. Mencionar si se alcanzaron las metas y objetivos de la práctica. Si no fue el caso, indique las observaciones pertinentes en cuanto a metodología, preparación de soluciones y uso de equipo
2. ¿La realización de esta práctica tiene alguna utilidad para su formación como Ingeniero Ambiental?

Aparatos

- . Vasos de precipitados, probetas
- . Botellas de 250 mL
- . Pipetas, buretas
- . Agitador mecánico de 6 plazas.

Reactivos

- . Sulfato de aluminio (1 mL= 10 mg)
- . Acido clorhídrico IN
- . Hidróxido de sodio IN
- . 10 litros de agua negra por grupo de estudiantes
- . Solución de hipoclorito de sodio de 30,000 a 50,000 mg de cloro equivalente por litro (guardar en frascos color ámbar)
- . Acido acético concentrado
- . Solución 0.025 N de tiosulfato de sodio
- . Yoduro de potasio (cristales)
- . Solución de almidón como indicador

Referencias

- ¹ MARON, S.H., C.F. Prutton. Fundamentos de fisicoquímica. Limusa. México, 1972, p. 281
- ² MARON, S.H., op. cit. p. 304
- ³ SNDEYINK, V.L. y D. Jenkins, Water Chemistry. Wiley, New York, 1980. pp. 81-82
- ⁴ Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association: American Water Works Association : Water Pollution Control Federation 15a. ed. Washington, D.C. : American Public Health Association, 1981. pp. 390-393
- ⁵ SAWYER, C.N., Perry L. Mc Carty. Chemistry for sanitary engineers. Mc Graw Hill, New York, 1967. p. 349
- ⁶ AYANEGUI, J.S., Agua y desperdicios en la industria : Notas de clase. México, UNAM-DEPFI, 1980
- ⁷ AYRES, Gilbert H. Análisis químico cuantitativo. Harla, México, 1975. pp. 365-367
- ⁸ Standard methods for the examination of water and wastewater op. cit. pp. 195-199
- ⁹ FERNANDEZ, V.G. Química sanitaria : Notas de clase. México, UNAM-DEPFI, 1983
- ¹⁰ SNOEYINK, V.L. op. cit. pp. 279-282, 298-312
- ¹¹ SAWYER, C.N. op. cit. pp. 341, 345

- 12 SAWYER, C.N. op. cit. pp. 294-395
- 13 Standar methods for the examination of water and wastewater
op. cit. pp. 483-484
- 14 Standar methods for the examination of water and wastewater
op. cit. pp. 490-493
- 15 SAWYER, C.N. op. cit. p. 415
- 16 SAWYER, C.N. op. cit. pp. 363-375

Bibliografía

1. A handbook of public water supplies. Water quality and treatment. American Water Works Association. New York, 1971. American Water Works Association, 654 p
2. BENEFIELD, Jarry D., Joseph F. Judkins, Jr., Barron L. Weand. Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice Hall, New Jersey, 1982. 510 p
3. JOLLEY Robert L. Water Chlorination : environmental impact and health effects : proceedings. Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich., c 1978. 439 p
4. OROZCO, Fernando. Análisis químico cuantitativo. Porrúa, México, 1981. 448 p
5. SANKS, R.L. Water Treatment plant design for the engineers Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich., 1978. 845 p.

METODOS INSTRUMENTALES II

Objetivo

Desarrollar en el laboratorio algunos procesos de remoción de contaminantes, evaluando su eficiencia mediante métodos instrumentales de alta precisión

Metas

- . Familiarizar al estudiante con el uso del espectrofotómetro de absorción atómica y el fotómetro de flama
- . Evaluar la efectividad de los procesos de intercambio iónico y destilación, en la remoción de sales mediante el fotómetro de flama
- . Determinar espectrofotométricamente algunos metales pesados presentes en un agua residual

Introducción

Debido a que los contaminantes se encuentran presentes en cantidades muy pequeñas o "trazas", es necesario recurrir a equipos electrónicos más avanzados, como lo son el fotómetro de flama y el espectrofotómetro de absorción atómica. Para manejar estos equipos y obtener buenas respuestas de parte de ellos, se requiere seguir las instrucciones que marcan los manuales de operación y darles el servicio de mantenimiento adecuado

Además de lo anterior, se necesita cierta destreza por parte del analista, ya que las sustancias por determinar pueden presentar

interferencias de diferente naturaleza y conducir a resultados erróneos. La calibración de estos equipos en ocasiones no es muy rápida, sin embargo una vez que ésta se llevó a cabo, se pueden analizar un número grande de muestras en un intervalo de tiempo relativamente corto

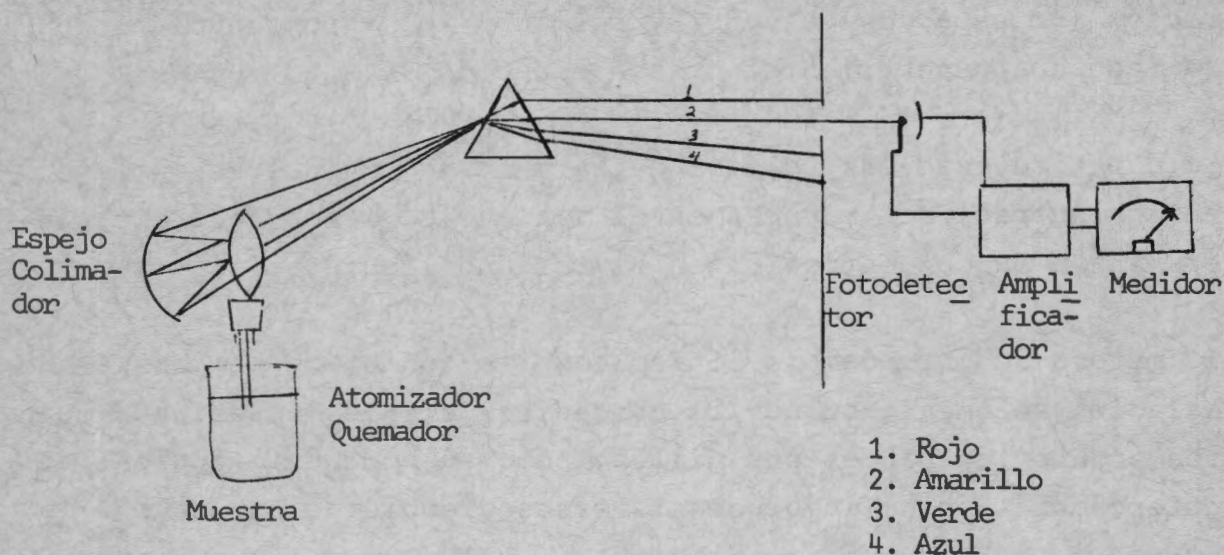
La etapa de pretratamiento de las muestras tampoco resulta rápida de realizar, ya que las muestras generalmente tienen un alto contenido de materia orgánica y deben someterse a una digestión ácida con un poco de calor, hasta obtener un líquido transparente; en ocasiones sólo basta con filtrar la muestra y en algunas otras, hay que filtrar y digerir. Este pretratamiento es necesario para evitar que se obstruyan los ductos del equipo

Debido a que la destilación y el proceso de intercambio iónico presentan una alta eficiencia, se recurre a estos métodos para evaluarlos, pues las cantidades presentes al final de estos procesos son muy bajas o nulas

5.1 Fotómetro de flama¹

La fotometría de flama se basa en la emisión de radiación característica para cada elemento y en la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de dicho elemento. La muestra en solución se rocía bajo condiciones controladas dentro de una flama. La radiación de la flama entra a un aparato dispersor para aislar la región deseada del espectro. Un fototubo y algún tipo de medidor o amplificador electrónico mide la intensidad de la radiación aislada. Una vez calibrado el fotómetro con soluciones de concentración conocida, se puede correlacionar la intensidad de una línea espectral dada, de concentración desconocida, con la cantidad de un elemento presente, que emite la radiación particular. La muestra dispersada se distribuye dentro del quemador y la muestra total y una porción representativa, se introduce a la flama.

Un fotómetro de flama, consiste esencialmente de seis partes: (1) los reguladores de presión y medidores de flujo para los gases combustibles; (2) el detector fotosensible; (3) el quemador; (4) el sistema óptico; (5) el detector fotosensible y (6) el instrumento para indicar o registrar el rendimiento del detector. Se presenta a continuación un diagrama esquemático



Para este tipo de equipos, se elige un filtro adecuado dependiendo del elemento que se vaya a determinar

5.1.1 Determinación flamométrica de sodio y potasio

Para presentar una utilidad de esta determinación, se recurre a tratar un "agua salada" por dos de los métodos más comunes* y se evalúa su eficiencia haciendo dicha determinación empleando el fotómetro de flama

Desalación = remoción de sales²

Métodos: {
 Destilación*
 Intercambio iónico*
 Electrodialisis
 Congelación
 Otros (extracción con solvente, ultrafiltración, ósmosis, destilación a presión crítica)

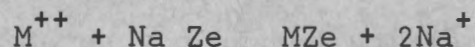
Todos los métodos de destilación para aguas salinas se basan en el hecho de que solamente el agua y los gases disueltos en ella son volátiles mientras que las sales no lo son

La destilación es la separación de los constituyentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la mezcla y recuperación por separado de vapor y residuo. El vapor involucrado se recupera, generalmente, por condensación

El constituyente más volátil de la mezcla original se obtiene en concentraciones mayores en el vapor, las menos volátiles incrementan su concentración en el residuo líquido

El método de intercambio iónico compite con otros métodos de desalación solamente cuando el contenido de sales es de unos cuantos cientos de partes por millón; como su nombre lo indica, el intercambio iónico involucra la transferencia de un ion por otro

Las zeolitas y otros materiales poseen propiedades de intercambio iónico y tienen preferencia por iones multivalentes debido a que forman compuestos más estables. Por ejemplo:



MZe es más estable que Na Ze

La fotometría de flama es otra técnica de análisis instrumental que nos permite efectuar determinaciones precisas y rápidas, utilizando una mínima cantidad de muestra, la cual contiene sólo trazas de algún elemento; por tanto, es bastante confiable y aplicable al análisis de contaminantes

Por medio de este método se siguen una serie de pasos hasta llegar a la excitación de los átomos de cada elemento, los cuales

emiten luz a cierta longitud de onda discreta que es característica para ese elemento

Esta técnica, al igual que la colorimetría, hace uso de curvas patrón

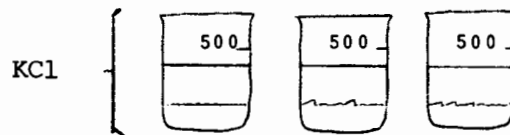
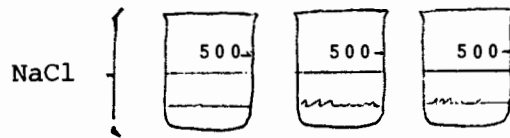
Procedimiento

1. Prepare 500 mL de las siguientes soluciones de NaCl y KCl 10, 20 y 40 x 10⁻³M
2. Divida las soluciones en dos partes iguales de 200 mL cada una. Una parte se destilará y otra se somete al tratamiento por resina. Ver procedimiento gráfico
3. Elabore una curva de calibración para el fotómetro de flama, de acuerdo al procedimiento gráfico. (De 0 a 100 mg/L de concentración)
4. Lea en el aparato la transmitancia para cada una de las soluciones estándar, así como también determine Na y K en las muestras iniciales

Resultados

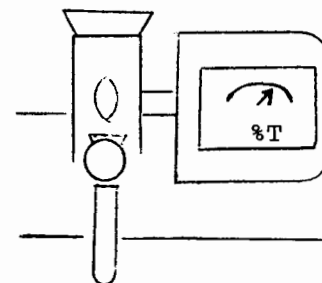
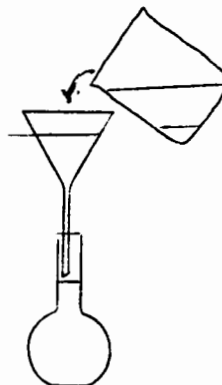
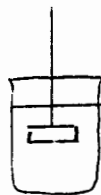
1. Reporte las lecturas obtenidas del aparato como sigue:

Resultados para la curva patrón de NaCl o KCl



1) Pese exactamente 6 muestras de resina, en cantidades aproximadas de 2 g. y coloque cada una en un vaso de precipitados limpio de 500 mL

2) Agregue 200 mL de las soluciones estándar de NaCl y KCl por separado

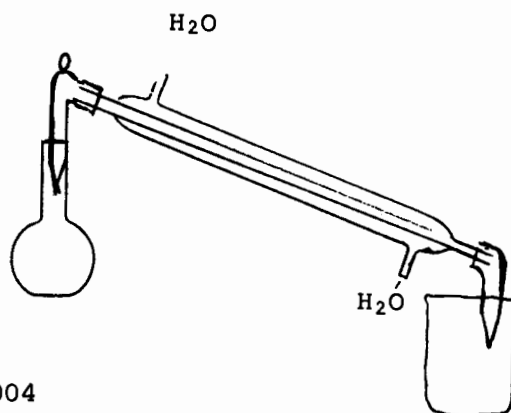


3) Mezcle bien y deje reposar durante 15 minutos aproximadamente para alcanzar el equilibrio

4) Filtre 100 mL de la disolución

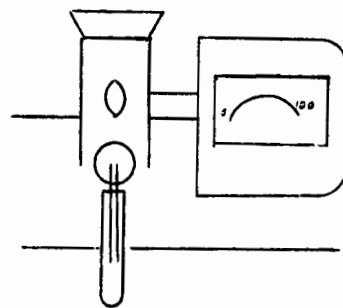
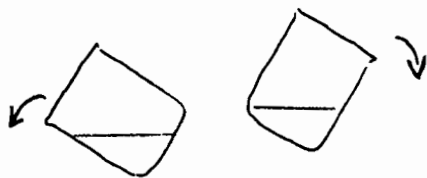
5) Determine K^+ y Na^+ por medio del fotómetro de flama

Destilación



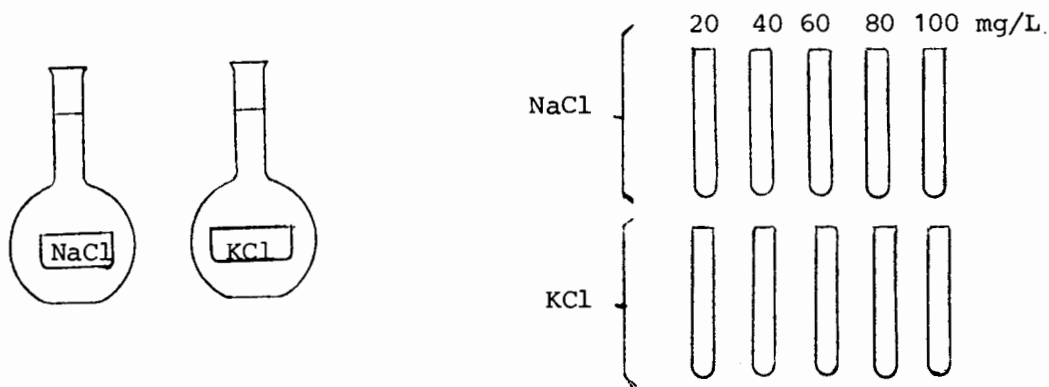
0.001, 0.002, 0.004 0.001, 0.002, 0.004

- 1) Coloque 200 mL de las soluciones preparadas de NaCl y KCl a las diferentes concentraciones
- 2) Arme el equipo de destilación



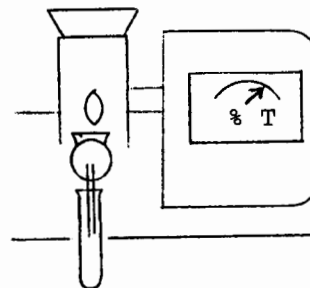
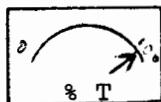
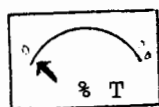
- 3) Tire los primeros 25 mL y también los últimos 25 mL
- 4) Reuna 100 mL de destilado y determine Na^+ y K^+

Procedimiento gráfico para la Curva de Calibración



1) Prepare 100 mL de cada una de las siguientes soluciones: NaCl y KCl (1mL = 0.5mg de la sal)

2) Con las soluciones anteriores, prepare los siguientes estándares 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L



3) Siga las instrucciones para el manejo y encendido del aparato. Calibre el cero con agua destilada

4) Ajuste el 100% de transmitancia, con el estándar de mayor concentración

5) Una vez ajustado el equipo, introduzca cada una de las soluciones. Lavar con agua destilada después de hacer las lecturas. Revise después de cada 5 lecturas la calibración del equipo

Vol de Sol. 1 mL=0.5mg	mg Agregados	Concentración mg/L	Conc. Na ⁺ mg/L	Conc.K ⁺ mg/L	Lectura NaCl	KCl
4	2	20	7.9	10.5		
8	4	40	15.7	20.9		
12	6	60	23.6	31.4		
16	8	80	31.5	41.9		
20	10	100	39.3	52.3		

Resultados para las muestras procesadas

Concentración	Resina		Destilación	
	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺
10 x 10 ⁻⁴ M				
20 x 10 ⁻⁴ M				
40 x 10 ⁻⁴ M				

2. Grafique las lecturas del aparato (% de transmitancia) contra concentración conocida de cada una de las soluciones para la curva patrón
3. Obtenga las concentraciones finales de K⁺ y Na⁺ para las muestras, empleando la curva patrón
4. Obtenga el % de remoción de los cationes K⁺ y Na⁺

Evaluación de resultados

1. ¿Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados esperados, con respecto a la eficiencia de los procesos de desalación por destilación y por intercambio iónico?
2. ¿Son confiables los datos obtenidos por medio del flamómetro?

Conclusiones

1. Mencione el tipo de errores que se pueden cometer al realizar estos dos procesos de destilación así como los errores cometidos al emplear un fotómetro de flama para cuantificar K^+ y Na^+
2. Diga si hubo conceptos nuevos, y si algunos de ellos se reforzaron
3. Anexe conclusiones adicionales, después de revisar los objetivos y las metas planteadas

Aparatos

- . Fotómetro de flama
- . Equipo para destilación
- . Matraces aforados
- . Balanza analítica
- . Pipetas y vasos de precipitados de 500 mL

Reactivos

- . Sales de KCl y de NaCl
- . Resina catiónica

5.2 Espectrofotómetro de absorción atómica³

Existen tres técnicas espectroscópicas para fines analíticos: a) emisión atómica, b) absorción atómica y c) fluorescencia. Para entender cada una de las técnicas, se recurre a los modelos atómicos, en donde se considera al núcleo rodeado de electrones, los cuales ocupan posiciones definidas en los orbitales. Así, el "estado basal", corresponde a la configuración electrónica más estable y a la de menor energía. Si se aplica una magnitud correcta de energía, ésta será absorbida por el átomo, y los electrones se moverán a una configuración menos estable o "estado excitado" Dado que este estado es inestable, el átomo inmediatamente y de manera espontánea regresará a su configuración de estado basal. El electrón regresará a su posición de orbital estable y la energía emitida es equivalente a la cantidad de energía absorbida inicialmente en el proceso de excitación

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada a la transición electrónica que ha ocurrido. Dado que cada elemento tiene una estructura electrónica característica la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad única de cada elemento

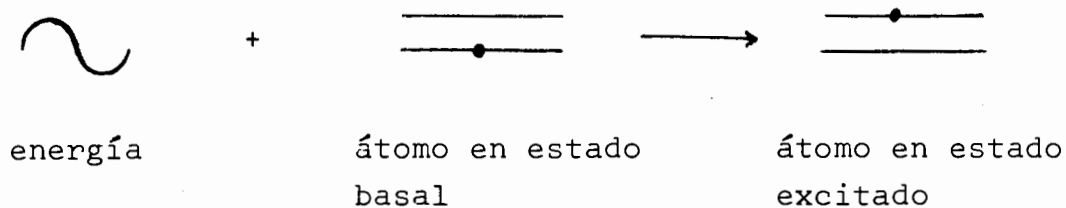
Este proceso de excitación y decaimiento al estado basal, está involucrado en los tres campos de espectroscopía atómica

En emisión atómica, una muestra se somete a una alta energía térmica para producir átomos en estado excitado, capaces de emitir luz. La fuente de energía puede ser un arco eléctrico, una flama, o más recientemente, un plasma. La cantidad de interés en las medidas de absorción atómica es la cantidad de luz en la longitud de onda resonante la cual es absorbida como la luz que pasa a través de una nube de átomos. Conforme el número de átomos en la trayectoria de luz se incrementa, la cantidad de luz absorbida se incrementa en una forma predecible. Mediante la

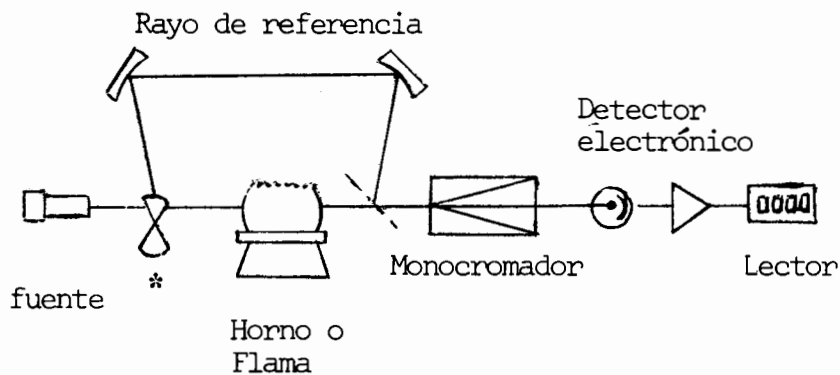
medida de la cantidad de luz absorbida, se puede realizar una determinación cuantitativa de la cantidad del elemento analito presente. El uso de fuentes de luz especiales y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en la presencia de otros

La nube de átomos que se requiere para las medidas de absorción atómica, se produce suministrando suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. Para este propósito se aspira una solución de muestra dentro de una flama alineada en el rayo de luz. Bajo las condiciones propias de la flama, la mayoría de los átomos permanecerán en la forma del estado basal, la cual es capaz de absorber luz en la longitud de onda analítica de una fuente (lámpara). La absorción atómica es uno de los métodos más populares para la determinación de metales pesados, debido a que esta técnica además de precisa y exacta, es fácil y rápida una vez calibrado el aparato. La elección de utilizar el dispositivo de flama o el de horno de grafito como fuentes de energía térmica para excitar los átomos, depende de las cantidades de muestras y de las concentraciones del analito, presentes en ellas; ya que el dispositivo de flama se emplea cuando la muestra es grande y con altas concentraciones de analito, si las concentraciones son pequeñas y el volumen de muestra es poco se emplea el horno de grafito. En ocasiones, la presencia de ciertas interferencias influyen en la decisión para emplear uno u otro de estos accesorios

Esquemáticamente el proceso de absorción sería:



Un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz tiene básicamente las siguientes partes:



*Interruptor periódico rotatorio

Resumiendo, este aparato consiste de una fuente de luz que emite el espectro de línea de un elemento (lámpara de cátodo hueco) y un sistema para atomizar la muestra (normalmente una flama), un medio para aislar una línea de resonancia a una longitud de onda determinada (monocromador); un detector fotoeléctrico con equipo de ampliación y medición electrónica. Los dispositivos adicionales al instrumento son:

Quemador.- El quemador más común es el premezclador, el cual conduce el líquido pulverizado en una cámara de condensación

Cabezas del quemador.- Se seleccionan de acuerdo con las indicaciones del instructivo del aparato

Lámparas de cátodo hueco.- Se debe emplear una lámpara del elemento que se vaya a medir

5.2.1 Determinación espectrofotométrica de algunos metales pesados ⁴

El método se basa en la absorción de energía por los átomos del elemento a analizar cuando es atomizado a través de una flama de Acetileno- Aire u Oxido Nitroso-Acetileno, la cual disocia los compuestos dejando al metal absorber la energía proporcionada por una lámpara de cátodo hueco del mismo metal. Esta absorción es proporcional a la concentración del metal en la muestra

En la determinación de la mayoría de los metales que pueden determinarse por aspiración directa, la interferencia más frecuente es la llamada "interferencia química" que causan una disminución en la absorción de la energía debida a la combinación de los átomos en la flama. Esto ocurre cuando la flama no es lo suficientemente caliente para disociar las moléculas (es el caso de las interferencias por fosfatos en la determinación de magnesio), o cuando el átomo ya disociado reacciona inmediatamente y forma un compuesto que no se disocia a la temperatura de la flama. En consecuencia se debe de emplear otra flama más caliente como es la de Acetileno-Oxido Nitroso, o se adicionan sustancias que faciliten la disociación de las moléculas del problema

Las interferencias más comunes son:

<u>Elemento</u>	<u>Interferencia</u>	<u>Solución</u>
Magnesio	Fosfatos	Adicionar lantano
Manganoso	Sílice	Adicionar calcio
Silicio	No se disocia en aire-acetileno	Flama de óxido nitroso-acetileno
Bario	No se disocia en aire-acetileno	Flama de óxido nitroso-acetileno
Bario	Alta ionización	Adicionar sodio

Arsénico y Selenio	La flama de acetileno-aire absorbe la misma longitud de onda	Flama de hidrógeno-argón
Calcio	Fosfatos	Adicionar lantano
Fierro	Sílice	Adicionar calcio

Para eliminar todo tipo de interferencias en cada elemento, será necesario consultar el manual de operación del aparato disponible

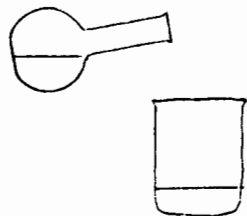
Procedimiento

La muestra se debe colector en frascos de polietileno de acuerdo como se indica en la Norma NOM-AA-3 "Aguas Residuales-Muestreo" y la NOM-AA-14 "Cuerpos Receptores-Muestreo" según sea el caso

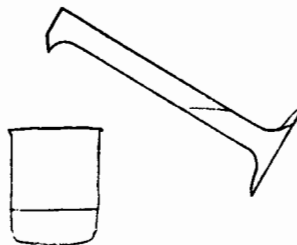
El tratamiento de la muestra dependerá del tipo de metales que se van a determinar; si se desean determinar metales disueltos, la muestra se filtra a través de una membrana de 0.45 μm (previamente lavada con una solución de ácido nítrico 1:1). En cualquier caso, acidificar la muestra con ácido nítrico concentrado hasta un pH de 2 o menor. Si la muestra contiene materiales suspendidos o materia orgánica, se requiere otro tratamiento específico que consistirá en una digestión

1. Con la muestra proporcionada, lleve a cabo su tratamiento de acuerdo al procedimiento gráfico
2. Calibrar el equipo de acuerdo a las instrucciones del manual e introducir la muestra, leer los elementos de interés

Tratamiento de la muestra



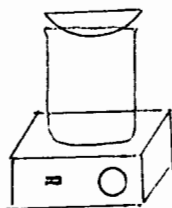
1) Transfiera una porción representativa de la muestra bien mezclada (50 a 100 mL de muestra) a un vaso de precipitados



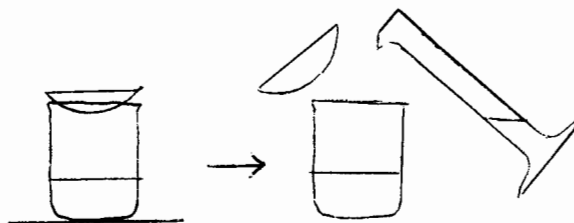
2) Agregar 5 mL de ácido nítrico concentrado



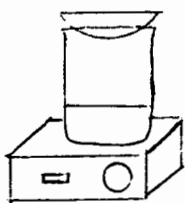
3) Cubra el vaso con un vidrio de reloj



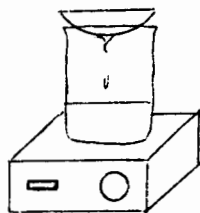
4) Evaporar casi a sequedad en una placa de calentamiento, asegurándose que la muestra no hierva



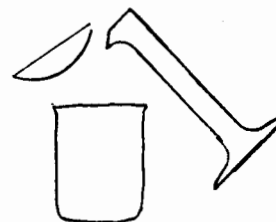
5) Enfriar el vaso de precipitados y agregar 5 mL de ácido nítrico concentrado



6) Volver a cubrir el vaso y regresarlo a la placa de calentamiento



7) Aumentar la temperatura hasta reflujo lento



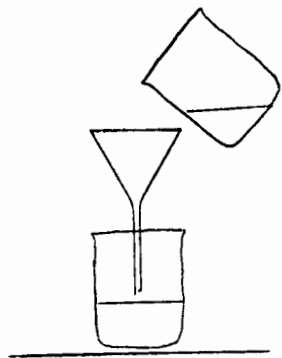
8) Continuar calentando y cuando sea necesario, agregar ácido nítrico concentrado



9) Cuando se obtenga un residuo de color claro se considera a la digestión completa



10) Lavar las paredes del vaso de precipitados y el vidrio de reloj, con agua destilada o deionizada



11) Filtrar la muestra para evitar que los silicatos y otros materiales obstruyan el atomizador



12) Aforar el volumen a 50 mL o a 100mL según el volumen de la muestra tomados originalmente (paso 1)

13) La muestra así tratada, está lista para determinarle metales pesados

Resultados

Reporte los resultados en partes por millón y en forma de tabla

Evaluación de resultados

1. ¿Considera los resultados obtenidos como satisfactorios?
2. ¿Se justifica la presencia de estos cationes en la muestra?

Conclusiones

1. Mencione si los objetivos y las metas propuestas en un principio se alcanzaron
2. ¿Que puede inferir acerca del método de absorción atómica para determinar metales pesados en la muestra?
3. ¿El pretratamiento de la muestra lo considera adecuado? ¿Qué recomendaría?

Aparatos

- . Espectrofotómetro de absorción atómica
- . Lámparas específicas de cada elemento
- . Vasos de precipitados, pipetas, vidrios de reloj
- . Parrilla eléctrica

Reactivos

- . Flama aire-acetileno

- . Acido nítrico concentrado
- . Solución patrón de los elementos a determinar

Referencias

- 1 WILLARD, H.H., L.L. Merrit, Jr. J.A. Dean. Métodos instrumentales de análisis. Compañía Editorial Continental. México, 1974. pp 389-390
- 2 SPIEGLER K.S. Salt-water purification. John Wiley Sons, New York, 1962. pp 1-9, 131-139
- 3 BEATY Richard D. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation, USA, 1978. pp. 1-8, 15-22
- 4 Norma Oficial Mexicana NOM-AA-52-1981 "Análisis de agua Determinación de Metales - Método espectrofotométrico de absorción atómica" Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial

Bibliografía

1. SPIEGLER K.S. Salt-water purification. John Wiley Sons, New York, 1962. 165 p
2. Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association : American Water Works Association. Water Pollution Control Federation 15a. ed. Washington, D.C. : American Public Health Association, 1981. 1134 p.

F/DEPFI/D-53/1990/EJ.5



704175