

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE QUIMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
INSTRUMENTAL ANALITICO

**GUIA DE ANÁLISIS MEDIANTE MÉTODOS DE
ESPECTROMETRÍA MOLECULAR EN EL UV-VISIBLE**

**Producida en colaboración del personal (profesores y preparadores)
del lab de Instrumental Analítico.
Ultima actualización, mayo 2013**

TABLA DE CONTENIDO

PROLOGO

DETERMINACIÓN ELEMENTAL

- **DETERMINACIÓN DE CROMO COMO DICROMATO**
- **DETERMINACION DE COBRE COMO COMPLEJO AMONIACAL**
- **DETERMINACIÓN DE HIERRO COMO COMPLEJO CON O-FENANTROLINA**
- **DETERMINACIÓN DE FOSFATO POR EL MÉTODO AMARILLO DE MOLIBDOVANADATO**
- **DETERMINACIÓN DE FÓSFORO POR EL MÉTODO DEL AZUL DE HETEROPOLIÁCIDO.**
- **DETERMINACIÓN DE MANGANESO COMO PERMANGANATO**
- **DETERMINACIÓN DEL NÍQUEL CON DIMETILGLOXIMA**
- **DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO CON TIOCIANATO**

DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

- **DETERMINACIÓN DE Cr y Mn**
- **DETERMINACIÓN DE Ca Y Cu**
- **DETERMINACIÓN DE Ca Y Mg (CHLORPHOSPHONAZO III)**

DETERMINACIÓN DEL pKa DE UN INDICADOR

PRÓLOGO

Las técnicas espectrofotométricas permiten realizar diversos tipos de análisis cuantitativos: determinación de la concentración de un elemento mediante su aoplejamiento, cuantificación simultánea de dos componentes en una muestra, estimación del pKa de un indicador y seguimiento de la cinética de una reacción. El requisito previo es la presencia de la especie en solución.

Para realizar los análisis es importante recordar:

- Secar las cubetas con material apropiado antes de introducirlas en el equipo.
- Curar las cubetas con la solución a medir.
- Colocar la solución de referencia apropiada para cada tipo de medida.
- Asegurar que las reacciones que determinan la formación de la especie a analizar se lleven a cabo cuantitativamente. Esto implica la optimización de las cantidades de algunos reactivos y/o alícuotas de muestra.
- Determinar la longitud de onda de trabajo mediante un barrido.
- Preparar los patrones de la curva de calibración dentro del intervalo de concentración que corresponda al tipo de instrumento a emplear, a efectos de disminuir el error fotométrico (revise la teoría correspondiente).
- Ajustar el factor de dilución de la muestra de manera que su señal se encuentre en el intervalo de la curva de calibración.
- Realizar el análisis de la muestra por triplicado.
- Una vez optimizadas las condiciones, prepare todos los patrones y muestras y hacer la lectura ordenada de todas las soluciones en una misma operación
- Las soluciones preparadas deben ser límpidas y transparentes. En caso de observar la suspensión o precipitación de materia, estas deben ser filtradas previamente al aforo.
- La señal de absorbancia de una solución patrón a la longitud de onda seleccionada permite la determinación de la absortividad molar (ϵ) o la absortividad (k).
- Dejar las cubetas limpias y secas en su lugar, una vez usadas.

DETERMINACIÓN ELEMENTAL

DETERMINACIÓN DE CROMO COMO DICROMATO

La determinación de Cr mediante fotocolorimetría suele realizarse mediante la oxidación de las especies de Cr a ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato) con ácido perclórico. Esta especie presenta una coloración más intensa en el visible que el Cr^{3+} , lo cual favorece la sensibilidad del método.

Procedimiento:

Se prepara una solución madre de dicromato de 1000 mg L^{-1} partiendo del estándar primario correspondiente. Mediante dilución de la solución madre se prepara una solución diluida de dicromato de 40 mg L^{-1} , agregando ácido nítrico antes del aforo (Nota). Con esta solución se hace un barrido de absorbancia en función de longitud de onda en el espectrofotómetro, empleando agua destilada como referencia. El máximo de transmisión se encuentra entre 410 y 480 nm. Con el valor de la absorbancia a la longitud de onda seleccionada se determina la absorptividad molar (ϵ) o la absorptividad (k). Prepare los patrones de Cr de la curva de calibración, dentro del intervalo de concentración que corresponda al tipo de instrumento a emplear.

Para la determinación del contenido de Cr en la muestra, se toma una alícuota de 2 mL de la disolución de la muestra de acero (1,0 g de acero de contenido de Cr $<0,1 \%$ p/p aforado a 50 ml), en un vaso de precipitado de 100 mL y se agrega 10 ml aproximadamente de ácido perclórico (la oxidación conduce a la formación de humos densos de ácido perclórico). Se deja hervir suavemente durante 5 minutos para completar la oxidación y luego se deja enfriar. Si existe algún precipitado, se agrega agua destilada para propiciar la disolución de las sales solubles, se transvasa la solución a un matraz aforado de 25 mL y se lleva a enrase. Haga la lectura de absorbancia de esta muestra y determine la alícuota apropiada de la muestra para la cuantificación final. Realice por triplicado el tratamiento de la muestra empleando la alícuota conveniente de manera que la solución tenga una lectura dentro del intervalo de la curva de calibración. Haga la lectura de la absorbancia de los patrones de la curva de calibración y de las réplicas de muestra, teniendo en cuenta los blancos correspondientes.

Nota: Debe asegurarse que los patrones al igual que la muestra estén a un pH suficientemente ácido, de manera que todo el Cr se encuentre como dicromato.

DETERMINACION DE COBRE COMO COMPLEJO AMONIAICAL

Un método para cuantificar la cantidad de cobre en una solución se basa en la formación del complejo amoniacal de cobre, que es de un color azul intenso

Procedimiento:

Se prepara una solución madre de cobre de 1000 mg L^{-1} partiendo de un estándar primario de Cu. Prepare una solución de 500 mg L^{-1} de Cu en un balón de 25 mL y agregue 8 mL de hidróxido de amonio concentrado antes de enrasar con agua destilada. Con esta solución y tomando al agua destilada como referencia, haga un barrido de

absorbancia en función de longitud de onda en el espectrofotómetro. La longitud de onda de trabajo se encuentra entre 600 y 660 nm.

Determine la cantidad mínima de amonio que debe ser agregado para asegurar el acomplejamiento completo del Cu. Para ello, mantenga la alícuota de estándar de Cu y varíe la alícuota de hidróxido de amonio. La cantidad adecuada de hidróxido de amonio es la que permite la obtención de la mayor señal de absorbancia de la solución (Nota). Una vez optimizado el volumen de hidróxido de amonio requerido haga la lectura de la absorbancia y determine la absorptividad molar (ϵ) o la absorptividad (k). Prepare los patrones de Cu de la curva de calibración, dentro del intervalo de concentración que corresponda al tipo de instrumento a emplear.

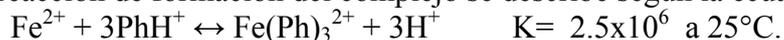
Para la determinación de Cu en la muestra, tome una alícuota de la solución de muestra, agregue el volumen óptimo de hidróxido de amonio y enrase con agua a 25 mL. Determine la absorbancia de esta solución. Determine también la cantidad mínima de amonio que debe ser agregado, para asegurar el acomplejamiento completo del Cu en la muestra, y la alícuota de muestra para que la señal de la solución se encuentre dentro del intervalo de la curva de calibración, antes de realizar el análisis por triplicado.

Nota: Este método no puede emplearse en presencia de metales que precipitan en medio básico.

DETERMINACIÓN DE HIERRO COMO COMPLEJO CON O-FENANTROLINA

Un método muy sensible para la determinación del hierro se basa en la formación de un complejo rojo-naranja de hierro (II) con o-fenantrolina. La o-fenantrolina es una base débil y en disolución ácida, la principal especie es el ión fenantrolina, PhH^+ .

La reacción de formación del complejo se describe según la ecuación:



Previo al acomplejamiento, las soluciones de Fe deben ser tratadas con un reductor para asegurar que todo el hierro se encuentre como ión Fe^{+2} . Para ello se emplea un exceso de hidroquinona o clorhidrato de hidroxilamina en solución:



La formación cuantitativa del complejo se observa en el intervalo de pH 2-9. Se recomienda un pH próximo a 4 para evitar la precipitación de diversas sales de hierro como puede ser el fosfato. Una vez formado el color del complejo es estable durante largos períodos de tiempo. Se debe esperar 10 minutos para que se desarrolle la máxima intensidad de color antes de realizar la medición de la absorbancia. La lectura de la absorbancia se realiza en el intervalo de 500 a 520 nm.

Determinados iones interfieren en el análisis del hierro, y por tanto, no interesan que estén presentes. Estos generalmente comprenden iones coloreados, la plata y el bismuto que precipitan con el reactivo y el cadmio, mercurio y zinc que forman complejos solubles incoloros con el reactivo y rebajan la intensidad del color. En ciertas condiciones el molibdeno, tungsteno, cobre, cobalto, níquel y estaño pueden también interferir.

Reactivos requeridos

- Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{H}_2\text{NOH.HCl}$) al 10% p/p. Prepare 10 mL.
- Buffer de pH 4 de ácido acético/acetato de sodio
- o-fenantrolina: 25 mL al 0,3% p/p del monohidrato en agua. Se pueden agregar algunas gotas de ácido nítrico diluido para ayudar la disolución. Se guarda en un lugar oscuro. Se rechaza el reactivo cuando comience a tomar color.
- Solución patrón de 1000 mg L^{-1} de Fe preparado a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preparación de la curva de calibración

El intervalo de la curva de calibración es de 1 a 4 mg L^{-1} de Fe. Los estándares se preparan colocando la alícuota de la solución patrón de hierro en un vaso de precipitado, se agrega 0,5 mL de hidroxilamina y se ajusta el pH a 4, con la ayuda de HCl o NaOH 1 M (emplee un pHmetro para realizar la medida del pH). Posteriormente, se agrega 2 mL de la solución buffer de pH 4 y se trasvasa cuantitativamente a un balón de 25 mL, donde se agrega 1 mL de la disolución de la o-fenantrolina, antes de aforar con agua destilada.

Para la lectura de la señal, se determina primero la longitud de onda de trabajo haciendo un barrido de absorbancia en función de la longitud de onda, colocando el blanco apropiado (agua en este caso) en la cubeta de referencia.

Análisis de la muestra

Coloque en un vaso de precipitado una alícuota de la muestra, agregue 0,5 mL de hidroxilamina y ajuste el pH a 4 de la misma manera que se hizo con los patrones de calibración. Lleve cuantitativamente esta solución a un balón de 25 mL y agregue 1 mL de la disolución de la o-fenantrolina, enrase y mida la absorbancia. Ajuste el factor de dilución de la muestra de manera que la lectura se encuentre dentro del intervalo de la curva de calibración.

Nota: La determinación de Fe en bronce no es posible debido a la interferencia del Cu, quien también se acompleja con la o-fenantrolina,

DETERMINACIÓN DE FOSFATO POR EL MÉTODO AMARILLO DE MOLIBDOVANADATO

Se trata de un método sencillo y directo, de sensibilidad media y elevada precisión. La principal interferencia es la sílice, por lo que hay que eliminarla completamente. Si se requiere mayor sensibilidad, es preferible aplicar el método del azul de heteropoliácido.

Reactivos

- Solución de metavanadato de amonio: 50 mL al 0.5%. Agregue 2 mL de ácido nítrico concentrado.
- Solución de molibdato de amonio al 5%.
- Ácido nítrico: 50 mL de HNO_3 6M.
- Solución patrón de 250 mg L^{-1} de fósforo.
- Ácido perclórico (60% o 72%).

Curva de Calibración

La curva de calibración se prepara en el intervalo de 4 a 16 mg L⁻¹ de P. La alícuota de la solución patrón de P se coloca en un balón de 25 mL, se agrega agua hasta la mitad del balón y se agita suavemente. Se adicionan en el siguiente orden: 3 mL de ácido nítrico 6M, 3 mL de metavanadato de amonio y 3 mL de molibdato de amonio. Se enraza y homogeniza. Se prepara la solución blanco correspondiente con todos los reactivos excepto la alícuota de solución patrón. Se deja la solución en reposo por veinte minutos antes de realizar la medida de la absorbancia a 400 nm y a 460 nm.

Análisis de la muestra

La mayoría de los fertilizantes fosfatados contienen aproximadamente un 10% de fosfato, expresado como P₂O₅. La solución de muestra a analizar debe contener aproximadamente 10 mg L⁻¹ de P (1 mg de P equivale a 2.3 mg de P₂O₅ lo cual representa aproximadamente 25 mg de fertilizante). Por lo tanto hay que proceder como sigue:

Se pesan exactamente unos 125 mg de fertilizante y se disuelve según sea el tipo de fertilizante. Si hay residuo, se filtra y se recoge la solución en un matraz aforado de 50 mL, lavando el papel de filtro y se diluye hasta el enrase. Se toma una alícuota de 3 mL de esta solución y se pasa a un segundo matraz aforado de 25 mL, se agregan los reactivos tal como se hizo con los patrones y se diluye hasta el enrase. Se efectúa la lectura de absorbancia a 400nm y a 460nm, empleando el blanco preparado como solución de referencia en el espectrofotómetro.

Nota. Se recomienda la preparación simultánea de los patrones y las muestras y la lectura de todas las soluciones en conjunto después de 20 min de preparados para asegurar la determinación cuantitativa.

DETERMINACIÓN DE FÓSFORO POR EL MÉTODO DEL AZUL DE HETEROPOLIÁCIDO.

Este método es 10 veces más sensible que el del molibdovanadofosfato y se ve menos afectado por la presencia de silicatos. Su principal inconveniente es la inestabilidad del complejo, lo cual se controla realizando de manera estricta el procedimiento y determinando la lectura en un corto intervalo de tiempo.

Soluciones a preparar

- Solución de molibdato de amonio: disolver 2 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, en 20 mL de agua caliente en un beaker. Dejar enfriar y agregar lentamente y agitando 15 mL de ácido clorhídrico concentrado y llevar a 50 mL con agua destilada.
- Solución de cloruro estannoso: disolver 0,4 g de SnCl₂·2H₂O en 1,25 mL de ácido clorhídrico concentrado en un beaker pequeño, y diluir a 50 mL.
- Solución patrón de 100 mg L⁻¹ de fósforo, preparada a partir de dihidrogenofosfato de potasio del modo descrito en el método del amarillo de molibdovanadato.

Curva de calibración

La curva de calibración se prepara en el intervalo de 0,5 a 2,0 mg L⁻¹ de P. La alícuota de la solución patrón se coloca en un balón aforado de 50 mL, se diluye con agua hasta la mitad del balón (este paso es sumamente importante), se adiciona 5 mL de la solución

de molibdato de amonio y 0,5 mL de la de cloruro estannoso. Se enraza y hace la lectura de la absorbancia antes de los 15 min. La longitud de onda de trabajo se encuentra alrededor de los 660 nm. Si la curva de calibración obtenida no cumple la ley de Beer, la causa más probable es que el cloruro estannoso esté oxidado o que se haya agregado en cantidad insuficiente.

Análisis de la muestra

Se procede de la misma manera que con los patrones. La determinación no presenta interferencias por la sílice hasta un contenido de 100 mg L⁻¹ de sílice (en forma de silicato soluble), pues el ácido molibdosilícico se reduce mucho más lentamente que el molibdofosfórico en la solución fuertemente ácida que se emplea.

El hierro (III) interfiere fuertemente debido a que reacciona con el cloruro estannoso. Se elimina del modo descrito en el experimento anterior, o bien se reduce a Fe(II) haciendo pasar la solución de la muestra por una pequeña columna de granalla de zinc amalgamado antes del acomplejamiento. El método puede tolerar hasta 15 mg L⁻¹ de Fe(III).

Este método puede aplicarse para el análisis de muestras de tipo biológico, como el trigo o la harina, pero hay que destruir previamente la materia orgánica, para lo cual se calcina la muestra con H₂SO₄ y posteriormente se oxida con H₂O₂.

Nota. Se recomienda la preparación simultánea de los patrones y las muestras y la lectura rápida en conjunto de todas las soluciones, para asegurar la determinación cuantitativa así como para comprobar la actividad del cloruro estannoso.

DETERMINACIÓN DE MANGANESO COMO PERMANGANATO

El contenido de manganeso en una muestra puede ser determinado mediante la oxidación del ion manganeso, Mn⁺², a permanganato, MnO⁻⁴, ya que esta especie presenta una coloración muy intensa en la zona visible entre 500 y 560 nm.

Curva de calibración

La curva de calibración se prepara en el intervalo de 1 a 4 mg L⁻¹ de Mn a partir de una solución madre de 1000 mg L⁻¹ de Mn. Esta solución madre debe hacerse a partir de Mn sólido. Si se emplea KMnO₄, que no es una sal estándar primario, la solución resultante debe estandarizarse antes de emplearse como solución madre.

La oxidación de los patrones de Mn sigue el procedimiento que se describe para la muestra. Para determinar la longitud de onda (entre 500 y 560 nm) se debe preparar un patrón de 2 mg L⁻¹ de Mn.

Determinación de Mn en acero

En el caso de acero, lave una porción de acero con HNO₃ diluido, escurra y deje secar. Pesa exactamente una cantidad adecuada de la muestra (0,2 a 0,3 g para la mayoría de los aceros) en un vaso de precipitados y se disuelve con ácido nítrico concentrado en caliente. No debe emplearse HCl ya que el ión Cl⁻ interfiere en la determinación, ya que como reductor compite con el ión permanganato por el agente oxidante. Si se sospecha la presencia de compuestos de carbono, se agrega lentamente alrededor de 1 g de peroxodisulfato de amonio, [(NH₄)₂S₂O₈], y se hierve suavemente para oxidar los

compuestos de carbono y destruir el exceso de este reactivo. Posteriormente, la solución se deja enfriar y se afora al menor volumen posible.

En caso de requerirse el empleo de HCl en la disolución de la muestra, debe eliminarse el ión Cl^- antes del paso de oxidación del ión Mn^{+2} . Para ello se coloca la alícuota de la disolución de la muestra en un beaker y se lleva a sequedad manteniendo la solución en ebullición incipiente; luego se agrega 7 mL de ácido nítrico y se lleva a sequedad de la misma manera, y se repite esta operación una vez más. Note que durante este proceso también se eliminan los óxidos de nitrógeno que también interfieren en la oxidación del Manganeseo.

Si no se requiere la eliminación del ión cloruro, coloque la alícuota de muestra en un beaker y caliente hasta sequedad, a temperatura cercana a la ebullición, observando la eliminación de los óxidos de nitrógeno.

Para la oxidación, agregue 2 mL de H_3PO_4 al 85% y un poco de agua, para redissolver el sólido obtenido, y caliente hasta cerca de ebullición. Agregue una cantidad muy pequeña de peryodato de potasio sólido (punta de una espátula fina) y deje hervir suavemente y observe el desarrollo del color. Se repite el agregado de otras porciones de peryodato hasta observar que no hay cambio de color en la solución. Se mantiene la solución caliente por 10 minutos y se afora al menor volumen.

Si la concentración de manganeso es elevada, la solución toma un color pardo y debe descartarse. Si la solución no toma color luego de agregar varias veces el peryodato es probable la presencia de una sustancia que se oxide más fácilmente que el manganeso (ej: Cl^-) o baja concentración de Mn. Ajuste el factor de dilución de la muestra de manera que la lectura se ubique dentro de la curva de calibración.

Notas.

- Si se conoce el contenido de Fe en el acero, puede añadirse solución de sulfato de amonio férrico a la solución patrón de manganeso para igualar la matriz.
- La interferencia del cromo (VI) puede suprimirse decolorando mediante la adición de unas gotas de una solución de nitrito de potasio a la alícuota de muestra, hasta que desaparezca el color del permanganato. Entonces, se usa esta solución decolorada como solución de referencia.

DETERMINACIÓN DEL NÍQUEL CON DIMETILGLIOXIMA

Curva de calibración

La curva de calibración se prepara a partir de la dilución de una solución madre de 1000 mg L⁻¹ de Ni, preparada a partir de Ni puro o de sulfato de amonio y níquel. La curva de calibración se prepara en el intervalo de 0,5 a 4 mg L⁻¹ de Ni. El tratamiento de los patrones sigue el mismo procedimiento de la muestra. Luego del desarrollo del color en las soluciones patrones, se realiza un barrido en el espectrofotómetro para establecer la longitud de onda de trabajo, entre 510 y 540 nm. La absorbancia a la longitud de onda seleccionada permite determinar el intervalo de concentraciones de los patrones de acuerdo al equipo a emplear y la absortividad molar..

Reactivos

- Ácido cítrico: 50 mL al 10 % p/p
- Agua saturada de bromo: 20 mL
- Hidróxido de amonio concentrado

- Dimetilglioxima: 100 mL al 0,1 %p/p en agua. Utilizar etanol en caso de que tenga dificultades en la disolución.

Determinación de níquel en acero

Para la disolución del acero, lave una porción de acero con HNO₃ diluido, escurra y deje secar. Pese exactamente una cantidad adecuada de acero (0,3 a 0,5 g de acero), colóquela en un beaker y agregue 10 mL de ácido nítrico concentrado. Coloque jinetillos y vidrio de reloj y caliente hasta ebullición incipiente hasta la disolución completa. Posteriormente deje enfriar la solución y enrase al menor volumen en un matraz aforado.

Para la formación del complejo, coloque la alícuota de muestra o de solución patrón en un vaso de precipitados, agregue, agitando después de cada agregado, 5 mL de ácido cítrico al 10 %, 2 mL de agua saturada de bromo, 2 mL de solución de hidróxido de amonio y finalmente 10 mL de solución de dimetilglioxima. La formación del color es inmediata. Si se produce algún precipitado, descarte la solución y repita la experiencia empleando mayor cantidad de agua de bromo o menor alícuota. Se afora al menor volumen y se efectúa la medición. Optimice la alícuota de muestra a emplear, de manera que la lectura quede en el intervalo de concentración de la curva de calibración.

Notas:

- El complejo es inestable y las mediciones deben realizarse dentro de los 20 minutos posteriores a la preparación. La intensidad del color aumenta lentamente con el tiempo y luego decrece, por lo que debe establecerse un tiempo similar para la medida de todas las soluciones.
- El agregado del agua de bromo oxida al níquel al estado tetravalente, por lo que al agregar la dimetilglioxima se forma el complejo denominado dimetilglioxima níquelica (IV) de una coloración rojo intenso, que explica la sensibilidad del método.
- El Br₂ es un agente oxidante poderoso que debe ser manipulado con precaución dentro de la campana. Prepare el agua de bromo que vaya a necesitar (20 mL) en un envase pequeño de vidrio coloreado. El exceso déjelo apropiadamente etiquetado, indicando fecha de preparación, en la campana.

DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO CON TIOCIANATO

Reactivos

- Solución de sulfato ferroso amoniacal: 25 mL al 1% p/p.
- Solución de tiocianato de potasio: 25 mL al 10% p/p
- Solución de cloruro de estannoso: 25 mL al 35 % p/p. Disolver la sal en caliente con ácido clorhídrico 1:1, dejar reposar por 12 horas. Filtrar y enrasar a 25 mL.

Tratamiento de la muestra y los patrones

Coloque una alícuota de la muestra disuelta o de la solución patrón en un balón aforado de 50 mL. Agregue lentamente 1 mL de ácido clorhídrico concentrado, 0,5 mL de solución de sulfato ferroso amoniacal al 1%, 1,5 mL de solución de tiocianato de potasio al 10 % y 1,5 mL de solución de cloruro estannoso al 35%. Agitar y enrasar.

Curva de calibración

Prepare una solución madre de 1000 mg L^{-1} de molibdeno a partir de un peso conocido de una sal de metavanadato de molibdato disuelto en ácido sulfúrico diluido y enrasado con agua destilada. A partir de la solución madre, prepare una solución patrón de 10 mg L^{-1} siguiendo el procedimiento de acomplejamiento descrito para la muestra. Con esta solución determine la longitud de onda de trabajo, realizando un barrido en el espectrofotómetro. El valor de la absorbancia a la longitud de onda seleccionada permite calcular la absorptividad molar o la absorptividad y el intervalo de concentración de la curva de calibración. La longitud de onda de trabajo se encuentra entre 460 y 500 nm.

Nota

- Es importante que los reactivos se enfríen a 15°C antes de su empleo, sumergiéndolos por 15 min en un baño de agua fría, ya que a temperaturas mayores, la coloración de las soluciones se acentúa de manera irregular.
- La intensidad máxima de color se alcanza a los 5 min. y se atenúa después de los 15 min, por lo que debe establecerse un tiempo similar para la lectura de todas las soluciones.

DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

DETERMINACIÓN DE Cr y Mn

Procedimiento

Se prepara las soluciones madres de dicromato y de permanganato de 1000 mg L^{-1} cada una. A partir de estas soluciones se prepara una solución de 100 mg L^{-1} de Cr y otra de 3 mg L^{-1} de Mn, las cuales deben oxidarse apropiadamente. Se realiza un barrido de longitud de onda para cada solución patrón y se seleccionan dos longitudes de onda a las cuales ambas soluciones absorban significativamente.

Con la concentración y los valores de absorbancia de cada solución permitirá la determinación de la absorptividad molar de los analitos a cada longitud de onda, y establecer el sistema de ecuaciones correspondientes.

Para la determinación de los analitos en la muestra, se toma una alícuota de la muestra problema, se sigue el procedimiento para la oxidación del manganeso a permanganato, se afora y se mide la absorbancia a las dos longitudes de onda seleccionadas. Realice este paso por triplicado para la muestra.

Sustituyendo los valores de absorbancia obtenidos para la muestra en el sistema de ecuaciones planteado, se determinará la concentración de ambos componentes en la muestra.

Nota

- A fin de obtener resultados confiables, las longitudes de onda seleccionadas deben proveer coeficientes de absorptividad molar significativamente distintos de cero y en el orden de los valores esperados para las especies a analizar (revise la literatura con

anterioridad para conocer los valores esperados y calcule los valores experimentales a fin de realizar la selección de la longitud de onda de manera apropiada).

DETERMINACIÓN DE Ca Y Cu MEDIANTE TITULACIÓN FOTOMÉTRICA

Reactivos

- Acido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,03 M
- Hidróxido de amonio Concentrado

Procedimiento

La determinación fotométrica simultánea de cobre y calcio en una muestra se basa en que las constantes de formación de los complejo de ambas especies son el EDTA son muy distintas. Puesto que los complejos de ambos metales con EDTA son incoloros, previamente debe formarse el complejo amoniacal de Cu, cuya absorción se encuentra a 640 nm, y posteriormente se procede a la titulación con EDTA.

Para la determinación cuantitativa se requiere que el acomplejamiento del Cu sea completo y que la concentración del EDTA sea idónea a fin de que el volumen a requerir se encuentre dentro de la capacidad de los balones a emplear.

Para asegurar el acomplejamiento completo del Cu en la muestra, se toma una alícuota fija de muestra (1 mL) en varios balones de 25 mL, se agregan cantidades crecientes de hidróxido de amonio concentrado (5, 8 y 10 mL) y se enrasa al volumen final con agua. Se miden las absorbancias a la longitud de onda de trabajo (haga un barrido previo para la determinación de la longitud de onda óptima) y seleccione el volumen de hidróxido donde obtenga la máxima señal. Si requiere mayores o menores volúmenes de hidróxido, ajuste la alícuota de muestra y repita la experiencia.

Determine la concentración apropiada de EDTA para la titulación. Realice una experiencia preliminar en una fiola: coloque la alícuota de muestra, agregue el volumen requerido de hidróxido, agregue EDTA 0,05 % hasta que comience a desaparecer el color, siga agregando EDTA hasta la desaparición del color. De acuerdo a los volúmenes requeridos, ajuste la concentración del EDTA a emplear, de manera que la experiencia pueda realizarse empleando balones de 25 mL.

Una vez determinada la concentración de EDTA requerida, realice la titulación empleando un set de balones de 25 mL, colocando en cada uno la alícuota de muestra y el volumen de hidróxido de amonio seleccionados y volúmenes variables del EDTA. Enrase y determine la lectura de la absorbancia para cada solución y haga el gráfico de señal vs volumen de EDTA. Si es necesario, puede emplear soluciones de EDTA de diferente concentración. En este caso, el gráfico a realizar es el de señal vs moles de EDTA.

Nota.

- Haga el gráfico antes de retirarse del laboratorio, a fin de observar si requiere experiencias adicionales. Recuerde que debe tener al menos tres o cuatro puntos en cada recta del gráfico a obtener.

DETERMINACIÓN DE Ca Y Mg MEDIANTE TITULACIÓN FOTOMÉTRICA (EMPLEO DE CHLORPHOSPHONAZO III)

El clorofosfonazo III es el ácido 3,6-bis-(4-chloro-2-phosphonophenilazo)chromotropico. El complejo de calcio 1:1 que se forma es estable por 8 horas y su solución obedece a la ley de Beer en el intervalo de 0,1-0,8 mg L⁻¹ de calcio. A pH 7 el calcio y el magnesio reaccionan con este agente, mientras que a pH 2.2 solo reacciona el calcio. De esta forma, por diferencia se puede determinar la concentración de ambos elementos.

En la determinación de 10 mg de calcio en 25 mL de solución EDTA enmascara hasta 1 mg de plomo, cobre, cobalto, níquel o cadmio y hasta 25 mg de zinc o hierro.

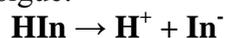
Procedimiento

Determinación de Ca+Mg, a pH 7. Como solución buffer se hacen reaccionar 10 g de ioduro de tetra-n-butilamonio y 6.3 g de óxido de plata en polvo en 400 mL de agua. Agítese por una hora, filtre y diluya a 500 mL. Mezcle 100 mL de esta solución con 20 g de ácido bórico y diluya a 1 L. Añada ácido bórico adicional hasta obtener alícuotas de 5/mL y al diluirlas a 25ml tengan un pH de 7. Ajuste una muestra que contenga de 1-10 µg de calcio y/o magnesio a pH 7 con ácido diluido o hidróxido de tetrabutilamonio. Añada 5 mL de una solución de 165.8 mg de chlorophosfonazo III por litro y 5 mL del buffer de pH 7. Diluya a 25 mL y lea a 669 nm contra un reactivo patrón (el blanco). Para 0.1-1µg de calcio o magnesio diluya el reactivo hasta una décima parte de su concentración y lea en una celda. A pH 2.2. Tome una muestra que contenga 5-30 µg de calcio y añada 5 mL de la solución expresada anteriormente de chlorophosfonazo III. Ajuste a pH 2.2 con ácido clorhídrico diluido. Diluya a 25 mL y lea el calcio a 667.5 nm contra un reactivo patrón (el blanco). Para el magnesio sustraiga del valor de pH 7.

DETERMINACIÓN DEL pKa DE UN INDICADOR

La determinación del pKa de un indicador es uno de los procedimientos más sencillos e ilustrativos de la técnica espectrofotométrica.

En el caso de un indicador ácido monoprótico (HIn) se puede representar su disociación como sigue:



La expresión de equilibrio para esta disociación se puede escribir como:

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log (\text{HIn})/(\text{In}^-)$$

Esto se puede reorganizar:

$$\text{Log} (\text{In}^-)/(\text{HIn}) = \text{pH} - \text{pKa}$$

El gráfico de $\log (\text{In}^-)/(\text{HIn})$ vs pH , obtenido en el intervalo de pH igual a $\text{pKa} \pm 1$, se obtendrá una recta cuyo punto de corte es el valor del $-\text{pKa}$ del indicador.

La razón $(\text{In}^-) / (\text{HIn})$ se determina espectrofotométricamente. En Day y col. (1989) se muestra una gráfica típica de absorbancia contra pH a la longitud de onda de absorbancia máxima para la especie In^- . Los términos que se utilizan en la figura son los siguientes:

A_a = absorbancia de HIn

A_b = absorbancia de In^-

A = absorbancia de la mezcla

De acuerdo a esto: $(\text{In}^-) / (\text{HIn}) = (A - A_a) / (A_b - A)$

Reactivos

- Solución de HCl 1 M
- Solución de NaOH 1 M
- Solución de NaOH 0,1 M
- Soluciones buffer de diferente pH

Procedimiento

Prepare una solución del indicador en medio ácido (afore con HCl 0,1%). Haga un barrido de absorbancia vs longitud de onda y determine la absorbancia a la longitud de onda apropiada. Este valor de absorbancia corresponderá a la concentración de HIn . No descarte la solución.

Prepare una solución del indicador en medio básico (afore con NaOH 0,1%), haga un barrido de absorbancia vs longitud de onda y determina la absorbancia a la longitud de onda apropiada. Este valor de absorbancia corresponderá a la concentración de In^- . No descarte la solución.

Realice una experiencia preliminar para conocer aproximadamente el intervalo de pH del viraje del indicador y se prepare soluciones aforadas a diferentes pH que cubran el intervalo del pH del viraje ± 1 . Para ello, coloque la alícuota del indicador (1 mL), 10 mL de agua, sumerja el electrodo de pH, y agregue buffer o soluciones de HCl o NaOH 0,01% hasta alcanzar el pH deseado. Afore, mida el pH final y determine la señal de absorbancia para las soluciones a las longitudes de onda del HIn y In^- .

Notas

- No mida el pH de las soluciones fuertemente ácidas o básicas para no dañar el pHmetro.
- En caso de que el indicador sea poliprótico, observará en la experiencia preliminar más de un intervalo de viraje. Realice la determinación por separado para cada intervalo de viraje a fin de determinar las diferentes pK_a del indicador.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

1. Sandel E. B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3era edición, Interscience Publishers, New Cork, 1959 (se encuentra en la biblioteca pero no esta en computadora ni en fichero)

2. Snell, F. D. y Snell C. T. "Colorimetric Methodes of Análisis" 3era edición, Vol. II, D Van Nostrand Company, 1941 (se encuentra en la biblioteca pero no esta en computadora ni en fichero).
3. Day R. A. y Underwood A.L "Química Analítica Cuantitativa" 5ta Edición, Cap 22 Pag. 788-792. Prentice Hall Hispanoamérica. 1989
4. Vogel Arthur "Química Analítica Cuantitativa: Teoría y Practica" 2da edición, Vol. II, Cap. V, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969.
5. Chamberlin G. J. y Thomas L. C. "Colorimetric Chemical Analytical Methods", 9na edición, Tintameter Ltd, England, 1980.
6. Mellon, "Analytical adsorption Spectroscopy" John Wiley and Sons, New York, 1957.
7. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. Crouch "Química Analítica" 7ma edición, Cap. 27, McGraw-Hill, Mexico, 2001.