



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE ALEACIONES NO FERROSAS
DE CROMO - COBALTO**



**DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
O U I M I C O
P R E S E N T A
RICARDO CONTRERAS CONTRERAS
MEXICO, D. F. 1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

C A P I T U L O	I	
Introducción		1
C A P I T U L O	I I	
Generalidades		
a) Aleaciones no ferrosas		3
b) Espectrofotometría de absorción atómica		16
c) Colorimetría		36
d) Volumetría		45
e) Gravimetría		54
C A P I T U L O	I I I	
Parte experimental		
Determinación por,		
absorción atómica		62
colorimetría		81
volumetría		87
gravimetría		93
C A P I T U L O	I V	
Resultados		99
C A P I T U L O	V	
Conclusiones		118
C A P I T U L O	V I	
Bibliografía		120

Capitulo I

Introducción

I N T R O D U C C I O N

La gran importancia que presentan las aleaciones de cobalto-cromo que se distinguen por su extraordinaria resistencia a los ácidos aun de elevada concentración; se utilizan para herramientas, pues tienen mejores propiedades que los mejores aceros rápidos, se emplean también en instrumentos quirúrgicos, dependiendo de la adición de otros elementos como el tungsteno, molibdeno, níquel, carbono que les imparten ciertas características.

La finalidad que persigue el presente trabajo experimental es la aplicación de los métodos de análisis a una aleación de cobalto-cromo no ferrosa haciendo una determinación cuantitativa de sus elementos.

El análisis cuantitativo es indispensable en una amplia variedad de operaciones técnicas y comerciales; agricultura, alimentos, medicamentos, minería, metalurgia, suministro de aguas, aprovechamiento de desperdicios, productos manufacturados de variedad casi infinita, etc. No hay ningún material relacionado con la vida moderna en que la química analítica no tome parte.

Para la determinación de la aleación de cobalto-cromo inicialmente se hizo un análisis espectral cualitativo.

Posteriormente se procedió a aplicar los métodos de absorción atómica, colorimetría, gravimetría y volumetría con objeto de comparar los resultados de los diferentes métodos y poder implementar o utilizar el que de los resultados más satisfactorios.

Capítulo II

Generalidades

ALEACIONES NO FERROSAS

Un metal o aleación es en estado sólido, un agregado coherente de granos poliédricos o cristales cuya disposición raramente presenta una geometría simple y cuya forma y tamaño varían entre amplios límites, además pueden dividirse en dos grandes grupos, a saber aleaciones Ferrosas y no Ferrosas. En las primeras el elemento principal o metal base es el hierro, en tanto que en las segundas es algún otro elemento distinto del hierro.

El componente principal de la aleación que nos ocupa es el cobalto y el cromo el segundo componente base lo cual nos da una aleación no ferrosa. Las superficies que a la vez, los unen y separan (límites de grano) tienen una cierta energía superficial, en que los granos orientados al azar es, aproximadamente del mismo valor. Por lo tanto se observará que en una distribución estadística de los ángulos que forman los límites de grano en sistemas monofásicos recocidos, al máximo corresponde a 120 grados.

Se entiende por sistema, el cuerpo o conjunto de cuerpos a que nos podemos referir en un determinado momento, en -

todas sus diferentes condiciones, estados de agregación o cristalinidad. El sistema homogéneo tiene las mismas propiedades en cada punto, si el compuesto está formado de varias partes cada una de las cuales es homogénea en sí misma, pero cuyas propiedades son diferentes de las de las otras partes del sistema se llama heterogéneo.

REGLA DE LAS FASES.

La variación de la naturaleza y el estado de las fases en un sistema en función de la temperatura y de la composición del mismo, se representa en forma de diagramas de equilibrio, sus líneas se trazan sobre puntos, cuyos valores se determinan experimentalmente en condiciones de equilibrio físico-químico, a cuyo equilibrio se llega, para cualquier temperatura - después de suficiente tiempo - cuando las fases presentes son homogéneas y de la composición debida.

La regla de las fases o ley de Gibbs. Establece que, en el equilibrio una determinada aleación no puede estar constituida por más fases que metales entran en su composición, excepto a ciertas temperaturas fijas a las que es posible una fase más; pero en este caso, una de las fases por lo menos desaparece al variar la temperatura.

Solo son rigurosamente válidos para sistemas de componentes puros; las impurezas presentes en las aleaciones comerciales pueden modificar sustancialmente su trazado.

GRANOS - CRISTALES

Cada grano poliédrico en el metal o aleación es un cristal dentro del cual los átomos se han dispuesto en forma regular en una red generalmente cúbica en los sistemas metálicos, bien centrada en los cuerpos o bien centrada en las caras. Dentro del mismo agregado policristalino, lo normal es que la orientación relativa de cada uno de los granos o cristales varíe; la transición de un cristal a otro contiguo con distinta orientación se hace a través de una zona de parcial desorientación que constituye el límite común de ambos granos y que solo afecta a unos pocos átomos de cada grano.

A estos granos cristalinos poliédricos se llega: por crecimiento de núcleos de cristalización en un sistema en solidificación, por un proceso de recristalización en un sólido agrio (deformado en frío), por recristalización en un sistema en el que en uno de los metales susceptible de modificación alotrópica. Según el proceso de su formación, los granos pueden prolongarse en una dirección

preferente (cristales o granos alargados) o presentar una forma más regular (cristales o granos equiaxiales).

S O L U C I O N E S S O L I D A S

Un cristal de metal puro (elemento metálico) solo tendrá átomos de ese metal. En los sistemas metálicos existe la posibilidad de que un determinado metal, en estado sólido, pueda mantener en solución total o parcial a otro metal cuyos átomos o sustituyen en la red cristalina a los del disolvente, o se interponen en los espacios intersticiales de aquella. Como esta mezcla de átomos en solución sólida tiene lugar a escala atómica, la apariencia en el microscopio no diferencia esta fase de un cristal de metal puro. Solo cuando hay una falta de homogeneidad en la solución (segregación) se puede poner de manifiesto su carácter.

C O M P U E S T O S I N T E R M E T Á L I C O S

Para ciertas composiciones del sistema, o entre ciertos límites de composición, pueden aparecer en los sistemas aleados otras fases, llamados compuestos intermetálicos - que representan a verdaderos compuestos químicos, más o menos estequiométricos - o fases intermedias, que

pueden interpretarse como soluciones sólidas en alguno de los componentes en el propio compuesto. Las propiedades - de estos elementos intermetálicos o fases intermedias - pueden ser notablemente diferente de los de los elementos componentes.

La forma, tamaño, distribución y proporción de cada fase que tanto importan en las propiedades del sistema dependerá: de la composición del sistema, de las reacciones - que tengan lugar durante la solidificación, durante el enfriamiento subsiguiente del trabajo mecánico y tratamiento termico a que se hallan sometido posteriormente el metal o aleación.

ALEACIONES DE COBALTO - CROMO

Los ensayos que condujeron a la preparación de aleaciones NO FERROSAS del tipo cobalto-cromo fueron iniciadas por Elwood Haynes, en el año de 1875. El fué uno de los iniciadores de manufacturas en América del automóvil, también contribuyó con el desarrollo del acero inoxidable.

Las aleaciones de cobalto-cromo requieren de varias de las propiedades siguientes para estar adecuadas para su

uso.

- 1.- Formabilidad y ductibilidad.
- 2.- Dureza y resistencia a la corrosión, ambas a temperaturas elevadas.
- 3.- Resistencia a la oxidación.
- 4.- Fuerza a altas temperaturas.

Las aleaciones estarán carentes de estas características sin el contenido apreciable de cromo. Usualmente en el orden de 20 % o más de cromo.

La aleación de cobalto-cromo-tungsteno, conteniendo porcentajes apreciables de carbono (cerca de 2.5 %), y algunas modificaciones por adición de fierro, níquel, y molibdeno son usados para herramientas metálicas cortantes y en baterías de celdas secas para la resistencia a la corrosión.

El silicio adicionado a la aleación de cobalto-cromo se obtiene un producto resistente al ácido nítrico.

**COMPOSICION NOMINAL PARA DOS ALEACIONES
COMERCIALMENTE OBTENIBLES**

	Haynes Stellite 98 M2	Haynes Stellite Star J
Co	35 % min.	40 % min.
Cr	28 - 32 %	30 - 34 %
W	17 - 20 %	17 - 19 %
C	2 %	2 - 1/2%
Otros	13 %	8.5 %
Dureza	61 - 64	61 - 64

En este rango establecido de operaciones mecánicas, la fundición de la aleación de estelita son reconocidas como superiores y preferentes en aceros; muestran una mejor ventaja en cortes a alta velocidad y bajo ciertas condiciones la herramienta angular es operada hasta cerca de 1100 °F o hasta el rojo vivo; a estas temperaturas, las herramientas de acero de alta velocidad empezarán a perder dureza y eficiencia cortante. La aleación de estelita muestra mejor retención de dureza y resistencia al desgaste de corrosión a temperaturas elevadas. En este momento la estelita algunas veces se ablandó por la alta temperatura pero recupera su dureza al enfriarse.

Estas aleaciones no tienen alta tensión, pero a las condiciones de fundición son completamente duras y no pueden ser calentadas por el trabajo. Poseen poca o nada de ductibilidad; por lo tanto, cuando son usadas en herramientas para torno, las aleaciones deben estar bien sostenidas y no sujetas al choque.

La aleación estelita 98 M2 se obtuvo especialmente para amarre de acero. La aleación estelita star J, fué usada para amarre en fundición de fierro, para fierro maleable, para algunos aceros, broncees, latón y aluminio.

DUREZA DE LAS ALEACIONES

Las aleaciones de cobalto-cromo-tungsteno son usadas también como revestimientos de materiales para aplicaciones en los cuales la resistencia al desgaste a la corrosión, erosión se desean eliminar. Las aleaciones para revestimientos son similares a las usadas en herramientas para torno.

TIPOS MAS COMUNES DE ALEACIONES HAYNES STELLITE

	Grado 1	Grado 12	Grado 6
Co	43 % min.	47 % min.	55 % min.
Cr	29 - 34 %	27 - 32 %	25 - 31 %
W	11 - 14 %	7 - 10 %	3 - 6 %
C	2 - 1/2 %	1 - 1/2 %	1 %
Otros	6.5 max.	7.5 % max.	6.5 % max.

Estas aleaciones, con alto contenido de cromo, resisten la oxidación y corrosión por acción de los productos de combustión; son suficientemente fuertes y duros a la erosión, resisten la carga de servicio pesado.

La aleación grado 6, con menos contenido de cromo y tungsteno, exhiben la mejor combinación de resistencia al desgaste y dureza. La aleación grado 12 es intermedia en propiedades. La aleación grado 1 es menos dura que la aleación grado 12.

La parte de cromo en imanes permanentes en aceros es digno de mencionar aunque estos materiales no son aleaciones de base cobalto.

El mejor acero magnético permanente comercial usa un contenido de 35 % de cobalto, también cromo, tungsteno y carbón. Los valores típicos de fuerza coercitiva e inducción residual para esta aleación son 220 oersteds y 9500 gauss, respectivamente. Aunque este material es superior a otros aceros magnéticos permanentes, por su alto costo, su uso es limitado.

ALEACIONES A ALTA TEMPERATURA

Para el torno y para las aplicaciones de revestimientos de aleaciones de cobalto-cromo-tungsteno fueron establecidas primero pero las aleaciones de base cobalto a alta temperatura empezaron su servicio durante la Primera Guerra Mundial y su aparente calma se acelera.

La primera aleación de base cobalto experimentada como material de iniciación en turbosuper cargadores conteniendo cerca de 65 % de cobalto, 30 % de cromo y 5-6 % de molibdeno. Fue originalmente usada como aleación quirúrgico dental, sin embargo, con modificaciones adecuadas en

en composición, tales como menor contenido de carbón e introduciendo una cantidad pequeña de níquel, la aleación da un servicio satisfactorio a temperaturas elevadas. Esta aleación conocida como V I T A L L I U M y algunas otras de base cobalto están siendo usadas para hélices, - diafragma pulverizador en jets de turbinas de gas de maquinas. Estas aleaciones comúnmente obtenidas para aplicaciones a alta temperatura son representadas en la Tabla 3.

Todas las aleaciones de base cobalto (ver Tabla 3), - excepto para estelita 25, 36 y S-816 tienen contenido - de cromo superior al 20 %. Las experiencias demuestran - que, para períodos de servicio largo a temperaturas de 1600 °F o más, el contenido de cromo en cantidad mayor - al 20.-% son preferibles.

Originalmente, el Vitallium fué producido en el rango de 27.5 - 29.5 % de cromo, pero la reciente tendencia en contenido de cromo fue hacia abajo.

Este tipo de aleaciones de base cobalto tienen una gran - fuerza a altas temperaturas (ver Tabla 4). Se dan algunos valores de aleaciones. En general las aleaciones de cobalto-cromo tienen un amplio campo de aplicación siendo estas en áreas especiales de corrosión, generadores en general y en particular en usos quirúrgicos.

COMPOSICION QUIMICA %

	C	Cr	Ni	Mo	W	Co	Otros
S	21 0.20-0.35	25 - 30	1.5-3.5	4.5-6.5	-	Equil.	-
T	23 0.35-0.50	23 - 29	1.5 Max.	-	4 - 7	Equil.	-
E	27 0.35-0.50	23 - 29	Equil.	5 - 7	-	30 Min.	-
L	30 0.35-0.50	23 - 29	13 - 19	5 - 7	-	Equil.	-
I	31 0.45-0.60	23 - 28	9 - 12	-	6 - 9	Equil.	-
T	25 0.15 Max.	19 - 21	9 - 11	-	14-16	Equil.	-
E	36 0.35-0.45	17.5-19.5	9 - 11	-	14-15	Equil.	0.01-0.05
S-816	0.35-0.45	18.5-20.5	19 - 21	3.5-4.0	3.5-4	42-44	3.5 - 4.0

TABLA # 3.

~~A L E A C I O N E S D E B A S E C O B A L T O~~

PODER DE RUPTURA PARA TIEMPOS Y TEMPERATURAS INDICADOS, psi.

	Stellite 21	Stellite 31	Stellite 25	Stellite 36	S-816
1500 °F					
100 hrs	22000 1	28700 2	24000 4	29000 5	26000 6
1000 hrs	14000 1	23200 2	19000 4	25500 5	19000 6
1600 °F					
100 hrs	17100 1	21000 1	17500 4	23000 5	14000 6
1000 hrs	13400 1	18000 1	12000 4	18500 5	9000 6
1800 °F					
100 hrs	9400 2	11300 3	7200 4	10500 5	10500 3
1000 hrs	7000 2	9800 3	4500 4	7250 5	8300 3

- 1.- Fundición y afiejamiento en 50 hrs. a 1500 °F.
- 2.- Fundición y afiejamiento en 50 hrs. a 1350 °F.
- 3.- Fundición.
- 4.- Laminación a 2200 °F.
- 5.- Tratamiento de la barra forjada en solución por 1 hr.
a 2300 °F, templada con agua y afiejada en 50 hrs. a 1350 °F.
- 6.- Fundición y afiejamiento en 16 hrs. a 1350 °F.

Tabla # 4.

M U E S T R E O

Esta primera operación es sumamente importante en cualquier método analítico pues del buen muestreo del producto por analizar dependen los resultados que se han de obtener en el análisis.

Se debe tomar una muestra representativa si el producto es muy voluminoso, si es líquido debe estar bien agitado con objeto de homogeneizarlo. Para muestras metálicas que difícilmente pueden hacer que se mezclen es conveniente limar en zonas que nos representen un muestreo adecuado del sólido o laminar la muestra para recortarla en partes pequeñas.

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La teoría de la espectrofotometría de absorción atómica - ha sido presentada claramente por Walsh (1961) y Ellwell y Gidley (1962).

FUNDAMENTO TEORICO

Según el modelo atómico de Bohr, los electrones que constituyen un átomo, ocupan orbitas alrededor de su núcleo - cargado positivamente, si a esos electrones se les suministra una cierta energía, pasaran a ocupar órbitas más alejadas de su núcleo (estado excitado inestable) y al regresar a su posición primitiva, de menor energía (estado fundamental), emiten la energía extra almacenada en forma de radiación. El conjunto total de las radiaciones emitidas a que da lugar este proceso constituye el espectro de emisión característico de cada átomo.

La teoría de Planck, postula que la energía radiante, es emitida discontinuamente en forma de unidades fundamentales denominadas = cuantos = y esta energía " E " es proporcional a la frecuencia de la radiación emitida,

$$E = h\nu$$

donde

h = constante de planck 6.62×10^{-27} ergios/seg
 ν = frecuencia de la radiación emitida en -
vibraciones por segundo.

Así, pues, cada especie de átomos solamente puede existir en determinados estados excitados, cada uno de los cuales posee una energía perfectamente definida y, para llegar a ellos, sólo puede aceptar los fotones que posean una determinada energía.

Si consideramos que los fenómenos de emisión y absorción se hallan ligados por la relación:

$$n + h\nu \frac{\text{absorción}}{\text{emisión}} = n'$$

donde

n = átomo en estado fundamental.
 n' = átomo en estado excitado.

Estos dos fenómenos, aunque inversos son de naturaleza -
totalmente análoga.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

donde c = velocidad de la luz (cm/seg).
 λ = longitud de onda en cm.

Se puede establecer que solamente los fotones de una -

cierta longitud de onda pueden ser absorbidos por una determinada clase de átomos para pasar a uno de sus estados permisibles.

La absorción atómica y la fotometría de llama están relacionadas íntimamente, pero totalmente contrarias, es decir en la primera lo que se mide es la luz absorbida por los átomos en estado fundamental cuando pasan a un estado excitado; en cambio en la segunda lo que se mide es la luz emitida por los átomos en estado excitado al volver a su estado fundamental. De la medida de estas intensidades se deduce el número de átomos existentes en la solución objeto de estudio.

La relación existente entre el número de átomos N_j en estado excitado y el número de éstos N_0 en estado fundamental para una determinada temperatura T en grados Kelvin; se establece la siguiente expresión:

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp - \frac{E_j}{KT}$$

donde

N_0 = número de átomos en estado fundamental.

N_j = número de átomos en estado excitado.

E_j = energía de excitación.

P_0 = peso estadístico de los átomos en estado fundamental.

P_j = peso estadístico de los átomos en estado excitado.

K = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

A las temperaturas que normalmente se alcanzan en la llama, comprendidas entre 2000 y 3000 °K, el número de átomos en estado fundamental es del orden de 10^4 a 10^{16} veces el número de átomos en estado excitado, relación que depende del elemento objeto de estudio.

La relación que nos liga la intensidad I_{ν} (es decir la intensidad emitida por una fuente de energía, con una frecuencia determinada) y la intensidad transmitida I_{ν} (la intensidad después de sufrir la absorción correspondiente al atravesar una llama de espesor l ocupada por una sustancia de coeficiente de absorción característico a_{ν}), viene dado por la expresión:

$$I_{\nu} = I_{\nu_0} \exp - (a_{\nu} - 1)$$

El valor de a_{ν} varia con la frecuencia, ya que la línea de absorción tiene una anchura finita y está afectada por una serie de factores, tales como temperatura, presión, naturaleza de los átomos presentes en el medio absorbente, etc... Si tenemos en cuenta la teoría clásica de la dispersión la integral de absorción tiene un valor

$$\int a_{\nu} d = \frac{ne^2}{mc} N_{\nu} f$$

donde

a_{ν} = coeficiente de absorción en la frecuencia estudiada.

f = eficiencia del oscilador.

m = masa del electrón.

e = carga del electrón.

c = velocidad de la luz.

N_{ν} = número de átomos por unidad de volumen (cm^3), los cuales absorben la energía radiante comprendida entre ν y $\nu + d\nu$.

Así, pues para una transición iniciada en estado fundamental, N es practicamente igual a N_0 que a su vez, es esencialmente igual al número total de átomos y, por lo tanto la integral de absorción será función lineal del número de estos, es decir, de la concentración de átomos en el medio absorbente. La temperatura y el potencial de oxidación no afectan a los resultados que se obtengan.

Simplificadamente se puede establecer, al igual que en el caso de la espectrometría de absorción molecular, la siguiente expresión basada en la ley de Beer:

$$I_{\nu} = I_{\nu_0} e^{-a_{\nu} l c}$$

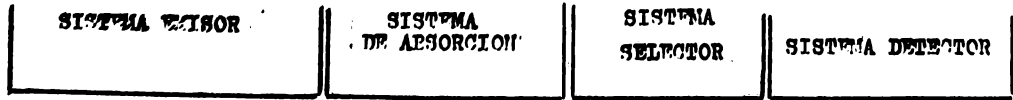
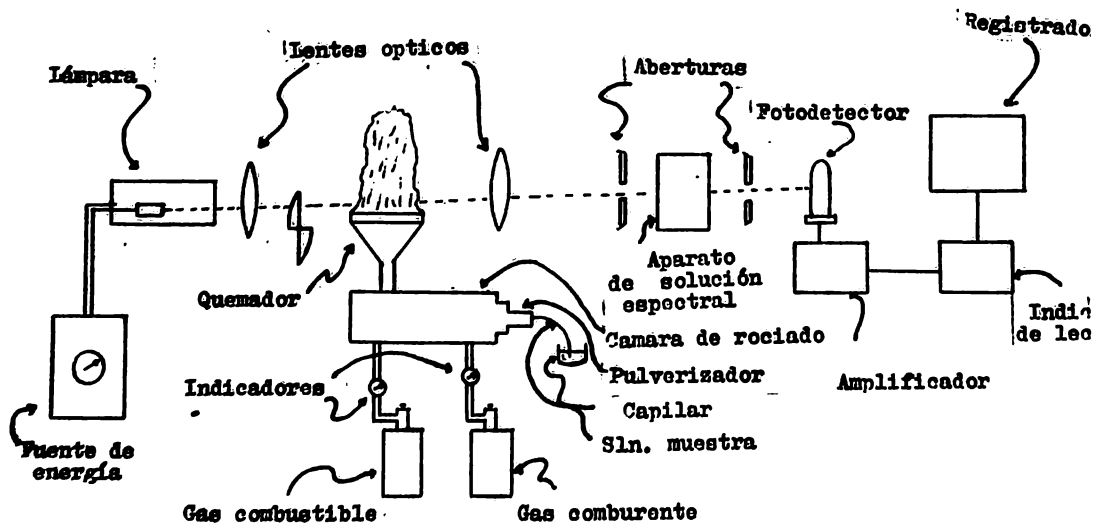
que nos relaciona la intensidad de la luz recibida de la fuente de energía con la intensidad de la luz transmitida en función de un coeficiente específico de los átomos a determinar, de la sección de la llama atravesada y de la concentración de dichos átomos en ésta.

I N S T R U M E N T A L

Unidades básicas requeridas para un equipo de absorción atómica.

- 1.- Una fuente de energía que emita las radiaciones características de los elementos a investigar (lámpara de cátodo hueco o de descarga).
- 2.- Un sistema pulverizador que permita, a partir de la muestra puesta en solución mantener dentro de la llama un caudal estable de líquido finamente pulverizado.
- 3.- Una llama de suficiente poder energético como para conseguir que la sustancia introducida en ella, en forma de vapor, se disocie en sus átomos constituyentes y que éstos se mantengan en estado fundamental, es decir en forma de vapor atómico capaz de absorber las radiaciones incidentes.
- 4.- Un sistema monocromador para seleccionar entre las

**ESQUEMA GENERAL DE UN FOTOMETRO DE FLAMA DE
ABSORCION ATOMICA**



radiaciones incidentes las líneas de resonancia idóneas para investigar el elemento en cuestión.

- 5.- Un sistema de detección para medir las variaciones que sufre la intensidad de la radiación emitida por la lámpara al atravesar la llama, lo cual depende de la concentración de átomos presentes del elemento a investigar.

Se han introducido sucesivas modificaciones para mejorar la sensibilidad del método y la limitación de las posibles interferencias, así como para conseguir que la relación ruido/señal fuese lo más pequeña posible.

F U E N T E S D E E N E R G I A

Existen dos tipos básicos; las denominadas lámparas de descarga y las de cátodo hueco.

Las primeras, utilizadas desde el principio para un número limitado de elementos (alcalinos, zinc, cadmio y mercurio), las de cátodo hueco que están reemplazando a las lámparas de descarga, ya que presentan una mayor selectividad, evitan el tener que disponer de diversas fuentes de alimentación eléctrica.

SISTEMA ATOMIZADOR-QUEMADOR

En este punto donde se han desarrollado un mayor número - de diseños, tanto sobre el tipo de mechero como sobre los sistemas de atomización ya que la vaporización y su posterior atomización es uno de los estudios más fundamentales de esta técnica.

Se han establecido dos tipos básicos: los de premescla - (PREMIX) y los de consumo total, teniendo en cuenta que - el diseño de un buen sistema atomizador-quemador debe - reunir las condiciones siguientes:

- 1.- Reproductibilidad, es decir que la absorción correspondiente para una concentración determinada de un - elemento dado, dentro de una matriz definida, debe - permanecer constante.
- 2.- Sensibilidad, la absorción correspondiente para una determinada concentración debe presentar el valor más alto posible.
- 3.- Estabilidad, es decir que el sistema atomizador debe provocar las menores oscilaciones posibles de la llama y mantener una constante toma de muestra por unidad de tiempo.
- 4.- Poder atomizador elevado. Dado que las muestras preparadas siguiendo el proceso analítico normal presentan

una concentración en sales, superior a las que se preparan bajo un punto de vista teórico, las dificultades en la atomización a que ello da lugar sean disminuidas al máximo.

- 5.- Exento de memoria. Que el contenido de una muestra atomizada no influya sobre los resultados de la que pase a continuación.
- 6.- Ausencia de fondo. La absorción propia de la llama sea lo más baja posible.
- 7.- Linealidad. La relación entre las concentraciones y las absorvancias sea lineal en un dominio lo más amplio posible.
- 8.- Versatilidad. Un mayor número de elementos se puede analizar en cualquier tipo de matriz.
- 9.- Velocidad de respuesta. El acuse por el instrumento de la absorción debida a una concentración determinada sea dado en el menor tiempo posible, así como la vuelta al punto cero de absorción cuando se pase el ensaye en blanco.

MECHEROS DE PREMEZCLA Y LLAMA DE TIPO LAMINAR

En este sistema la muestra a analizar en forma de solución es finamente pulverizada y bajo el estado de aereo-

se llega conjuntamente en el combustible y el comburente a la llama. Las ventajas que ofrecen son:

- a) Menor consumo de muestra.
- b) Menor consumo de combustible.
- c) Mayor sensibilidad.
- d) Operación más silenciosa, así como versatilidad en los distintos valores del flujo de gases (combustible y comburente), y variedad de la elección de estos (butano - aire, propano - aire, acetileno - aire, óxido nítrico - aire) lo que nos permite operar con tipos de llama tanto en sus características oxidantes-reductoras, - como en la temperatura alcanzable.

La llama óxido nítrico-acetileno, presenta la ventaja de que, con las altas temperaturas en ella alcanzadas, es factible disociar en sus átomos constituyentes los óxidos refractarios originados por elementos tales como el Al, Si, Ti, ... así como eliminar ciertas interferencias de tipo químico al conseguir la disociación de los compuestos que se originan en la llama cuando existe Al, P, S.

MECHERO CONSUMO TOTAL Y LLAMA TIPO TURBULENTO

En este tipo de mecheros, el gas combustible, el comburente y la muestra, llegan por conductos separados a un - -

orificio unico donde tiene lugar la llama. Esta tiene - -
carácter turbulento y su sección es relativamente pequeña
si se le compara con una de tipo laminar en su sección -
longitudinal.

Como característica de las mismas se puede citar que los
perfiles de la llama muestran una larga vida de átomos a
lo largo de la llama y, por lo tanto, los máximos de - -
de absorción y emisión que aparecen generalmente en zonas
distintas pueden ser comodamente seleccionadas.

Las ventajas que pueden aducirse en favor de los mecheros
de consumo total: facilidad de limpieza y menor efecto de
memoria.

Sobre este campo se realizan trabajos actualmente a fin
de incorporar otras fuentes energéticas diferentes de la
llama (rayos Laser, ...) para obtener el vapor atómico -
susceptible de presentar los fenómenos de absorción.

SISTEMA SELECTOR DE RADIACION

Existen dos sistemas básicos: prisma y red de difracción,
que deben reunir una serie de características tales que
den lugar a que la intensidad de radiación proveniente de

de la fuente de energía, atenuada por su paso a través - del vapor atómico que existe en la llama, presente una - gran luminosidad, esté libre de las radiaciones y de las parásitas al alcanzar el sistema detector.

La dispersión de un instrumento de red es casi lineal a lo largo de la zona del espectro electromagnético utilizable en la técnica de absorción atómica. En cambio en los sistemas de prisma, esta dispersión es tanto menor cuando la longitud de onda sea más larga.

Por otro lado, la altura de rendija utilizable por uno u otro sistema depende del monocromador de que se disponga y, por tanto, del precio y calidad del equipo, lo cual - repercute en la sensibilidad obtenible.

Los equipos dotados del sistema de red, el poder de resolución (la posibilidad de poder seleccionar dos longitudes de onda muy próximas) viene condicionada por el número de rayas por milímetro talladas en ella, así como su mayor o menor luminosidad en una región u otra, por el - denominado ángulo de tallado.

SISTEMA DETECTOR

La misión del sistema detector de dar las medidas de la radiación que a él llega después de haber verificado su camino a lo largo de todo el equipo, es fundamental, ya que de él dependen por un lado que presente una buena respuesta a lo largo de toda la zona espectral, desde el ultravioleta hasta el rojo (ya que hay elementos como el As, cuya longitud de onda más apropiada para su determinación se encuentra a $193.7 \text{ m}\mu$ y otros como el cesio, la presenta en $852.1 \text{ m}\mu$) y, por otro, que sea capaz de ampliar la señal que a él llega sin distorcionarla.

Generalmente se emplean tubos fotomultiplicadores, que dada su gran sensibilidad permiten trabajar con rendijas más estrechas, y por lo tanto elegir más selectivamente la radiación para la medida.

Las corrientes originadas en los fotomultiplicadores pueden leerse directamente sobre un galvanómetro, o bien, convenientemente amplificadas sobre un sistema de registro (voltímetro tipo digital, registrador gráfico, o accesorio computador sobre el que previamente ajustado, pueden leerse directamente concentraciones).

EQUIPOS COMERCIALES

A partir de 1960 las firmas comerciales empiezan a desarrollar equipos basados en la aplicación de esta técnica. Las innovaciones que de día en día son introducidas en ella hacen que la variedad de equipos existentes sea muy elevada, y cada firma comercial a su vez, de año en año mejora sus propios modelos o lanza nuevos modelos. Por eso es difícil dar una opinión sobre que equipo comercial es más adecuado.

I N T E R F E R E N C I A S

Aunque en principio una de las más pregonadas ventajas de esta técnica es la ausencia total de interferencias se ha comprobado que éstas existen, aunque su eliminación salvo en contados casos, tiene una resolución práctica y fácil.

Interferencias debidas a elementos mayoritarios. Este caso raramente suele presentarse salvo que se opere con pesada superior a 1.000 g. de muestra por 100 ml. de solución. A veces surgen casos tales como la perturbación que ejerce el Al en la determinación de Mg. Para resolver este tipo de interferencias se puede hacer uso de otros sistemas de trabajo intrínsecos de la absorción atómica tales como:

- a) Añadir unas sustancias como, por ejemplo, los compuestos de lantano o estroncio, que eliminan la perturbación indicada por formar sus cationes compuestos más estables en la llama con el aluminio presente, que los originados por el magnesio.
- b) Otro método es el de emplear una llama de poder calorífico tal, que rompa los enlaces Al-Mg y deje a este último elemento en estado fundamental, apto para su determinación con esta técnica, tal es el caso de la utilización de la llama $C_2H_2-N_2O$.

- c) Finalmente, en el caso de que la interferencia sea debida a que el elemento a ensayar se ioniza fácilmente, aún operando con llama de bajo poder calorífico; basta con agregar, un elemento en exceso cuyo potencial de excitación sea menor.

Interferencias Espectrales.

Generalmente son muy pocas, éstas pueden presentarse como consecuencia de las siguientes circunstancias.

- a) Por la presencia de líneas de absorción de elementos diferentes pero incidentes en una anchura de banda de aproximadamente 0.05 \AA . Este tipo de interferencias son escasísimas y no tienen ninguna significación desde el punto de vista analítico.
- b) Por la presencia de bandas de absorción originadas por las moléculas de cuerpos que se encuentran presentes en la llama, en la zona en que el elemento buscado tenga su "línea de resonancia". Normalmente tienen lugar en llamas de bajo poder calorífico (quemadores para butano o propano). Por el contrario generalmente desaparece este fenómeno con llamas susceptibles de alcanzar mayor temperatura, tales como las de acetileno-óxido nítrico.

Ejemplo. En la determinación del bario en presencia de muy alta concentración de calcio. Las moléculas de calcio

presentan una banda de absorción precisamente en la zona en que se encuentra la línea de resonancia en que puede - determinarse con mayor sensibilidad el bario. La solución se obtiene al introducir comúnmente el empleo de la llama acetileno-óxido nítrico, que destruye los compuestos moleculares del calcio que originaban dichas bandas de - - - absorción.

c) Por la presencia de algún elemento no previsto en la lámpara de cátodo hueco, introducido durante el proceso de fabricación.

Interferencias químicas.

En este tipo de interferencias es la absorción atómica - que presenta el mayor número de ventajas frente a otras - técnicas instrumentales, puesto que las exigencias para - la puesta en solución de las muestras son mínimas.

Ejemplo. Para ciertos compuestos del Zn, bastan temperaturas del orden de los 2300 °C para conseguir la disociación completa, sin que la proporción de elementos en estado fundamental que lleguen a excitarse a esa temperatura sobrepase un 10 % del total de átomos de Zn presentes, caso semejante ocurre con los compuestos de Cd, Pb, . . ., sin enumerar los compuestos alcalinos, de aún más - fácil disociación.

Interferencias iónicas.

Tienen su origen en las condiciones energéticas de la llama. Si son más elevadas que las convenientes para conseguir que los átomos de un determinado elemento queden en estado fundamental parte o todos ellos pueden ionizarse. En este caso en lugar de darse el típico proceso de absorción en el seno de la llama, de las radiaciones emitidas por la lámpara de cátodo hueco (u otra fuente de emisión) lo que ocurre es que estos átomos, que debían absorber dicha radiación, no solo lo hacen sino que por su parte se convierten en fuentes de emisión de radiaciones al devolver la energía requerida para ionizarse cuando vuelven a su estado fundamental.

Este fenómeno, en principio incómodo, pues obliga a tener que considerarlo, puede eliminarse por diferentes procedimientos.

- a) El más simple consiste en regular la temperatura de la llama, de modo tal que sólo se produzca el fenómeno de atomización, pero que no tenga suficiente energía esta llama para dar lugar a esta 2.^a fase de ionización. -
Esto se consigue, bien regulando los caudales o bien eligiendo el tipo de combustibles o comburentes a emplear. - -

- b) Otro consiste en añadir a la solución objeto de ensayo un exceso de un elemento más fácilmente ionizable en las condiciones de llama establecidas en el que se trata de determinar. Ejemplo. En la determinación de Na y K en arenas, en que la posible ionización del Na y K presentes se evita agregando una cantidad de litio tal que sea éste el que sufra el fenómeno de ionización, sin que la determinación de Na o K se vea afectada por este tipo de interferencias.

Interferencias de matriz.

Su origen puede deberse a que los elementos constituyentes de la matriz, a partir de una determinada proporción den lugar a una disminución en la absorción propia del elemento a determinar, por una serie de fenómenos que se agrupan en los siguientes casos:

- a) Aumento de la proporción de la población de átomos de la llama, que si bien no absorben la radiación sí hacen más opaca la atmósfera en el seno de la llama, por reflexión de dicha radiación.
- b) Variación de la viscosidad de las soluciones a ensayar a causa de este aumento de átomos, que hace que presente una viscosidad diferente a la que presentaría una solución menos concentrada, o a las denominadas solu-

- b) Otro consiste en añadir a la solución objeto de ensayo un exceso de un elemento más fácilmente ionizable en las condiciones de llama establecidas en el que se trata de determinar. Ejemplo. En la determinación de Na y K en arenas, en que la posible ionización del Na y K presentes se evita agregando una cantidad de litio tal que sea éste el que sufra el fenómeno de ionización, - sin que la determinación de Na o K se vea afectada por este tipo de interferencias.

Interferencias de matriz.

Su origen puede deberse a que los elementos constituyentes de la matriz, a partir de una determinada proporción den lugar a una disminución en la absorción propia del elemento a determinar, por una serie de fenómenos que se agrupan en los siguientes casos:

- a) Aumento de la proporción de la población de átomos de la llama, que si bien no absorben la radiación sí hacen más opaca la atmósfera en el seno de la llama, por reflexión de dicha radiación.
- b) Variación de la viscosidad de las soluciones a ensayar a causa de este aumento de átomos, que hace que presente una viscosidad diferente a la que presentaría una solución menos concentrada, o a las denominadas solu-

ciones teóricas (soluciones acuosas o con solo los - - reactivos de ataque presentes), ocasionando una menor absorción por parte de los átomos del elemento objeto de ensayo, que las que les correspondería en realidad.

Este efecto bien puede deberse a los elementos que se encuentran en una gran proporción en la muestra a ensayar, o bien a los reactivos de ataque, pues como es de suponer su proporción será tanto mayor cuanto más elevada sea la pesada de ensayo a emplear para la ejecución de una detección en particular.

Este fenómeno de las interferencias de matriz se presenta generalmente al operar con pesadas de ensayo superiores a 0.5 g. de muestra por 100 ml. de solución, siendo - ya muy acusables cuando se opera con 5 a 10 g. de muestra en 100 ml. de solución final, con el fin de alcanzar límites de detección más bajos para ciertos elementos.

C O L O R I M E T R I A

Un método colorimétrico aplicado al análisis químico elemental consiste en tratar una solución de una partícula - con un reactivo de tal manera que produce color el cual - es proporcional en intensidad a la cantidad de la sustancia presente en la solución.

El color es producido, la solución conteniendo una cantidad desconocida de sustancia testigo es comparada con una solución estandar y el resultado leído por el ojo o fotoelectricamente. Los métodos antiguos involucran una comparación simple de muestra contra estandar, pero técnicas modernas tienden a medir el color de la muestra en terminos absolutos y, comparados con estandares predeterminados numericamente de absorción.

La teoría esencial está basada en las leyes físicas de la luz. Sucesivamente esto consiste de la ley de Bouguer, -- ley de Beer y ley de Lambert. De acuerdo a la ley de -- Bouguer o Lambert establecé que cuando un haz de luz mono cromática, previamente puesto en plano paralelo, entra en un medio absorbente por ángulos rectos al plano superfi-

cias paralelas del medio (o contenedor de una solución), la velocidad de disminución en su poder radiante con la longitud de su trayecto de luz a través del medio absorbente b , es proporcional al poder radiante del haz; esto es la luz se disminuirá en una progresión geométrica (no aritmética), o exponencial. Por lo que

$$\frac{-\partial P}{P} = k \partial b$$

en la integración y cambiando a logaritmos de base 10, y poniendo $P = P_0$ cuando $b=0$, se tiene

$$2.303 \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = kb$$

esto es equivalente a declarar que el poder radiante de una luz no absorbida decrece exponencialmente conforme el espesor del medio absorbente aumenta aritméticamente; - esto es,

$$P = P_0 e^{-kb} = P_0 10^{-0.434kb}$$

LEY DE BERNARD O BEER, estableció que el poder radiante de un haz de una radiación monocromática paralela decrece en una forma similar a como aumenta la concentración del constituyente absorbente de la luz, así que,

$$2.303 \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = kb$$

Las dos leyes pueden ser combinadas y representadas por una sola constante.

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

o $P = P_0 10^{-abc}$

a = absorbencia

c = concentración, g/l .

La ley combinada por lo general, se le llama ley de Beer. La absorbancia es el producto de la absorbencia, la longitud del trayecto óptico y la concentración analítica, es decir

$$A = abc$$

o $A = \epsilon bc$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

DESVIACIONES DE LA LEY DE BEER

Normalmente se emplea como comprobante de la conformidad con la ley de Beer o como prueba de la desviación una gráfica de A o de log T en función de la concentración, que sirve también como curva de calibración para el análisis de disoluciones. La mayor parte de esas desviaciones son más aparentes que reales y son debidas a una de las siguientes causas:

- 1.- Carencia de monocromatismo de la luz incidente. Aparecen con frecuencia desviaciones aparentes de la absorbancia cuando se mide con un fotometro de filtro en el que la radiación incidente esta incluida en una banda amplia de longitudes de onda, sobre todo si el centro de la banda no coincide con la longitud de onda para la que se mide el sistema con máximo de absorción.
- 2.- Cambios químicos en el sistema, de tal forma que las especies absorbentes no representan la totalidad de la concentración. Los cambios más frecuentes son la asociación, disociación, interacción con el disolvente (ejem. hidrólisis), efectos de pH.

Las desviaciones reales de la ley de Beer son insignificantes a concentraciones menores de 0.01 M, pero pueden aumentar porque el termino constante en la ley no es la absorptividad, sino una función de la absorptividad y del índice de refracción. También a altas concentraciones, las partículas de soluto quedan tan juntas que se altera su distribución de carga y la capacidad para absorber radiaciones de una determinada longitud de onda.

M E T O D O S

Cuatro métodos de operar en colorimetría o espectrofotometría, se asemejan en que una muestra desconocida se compara con muestras conocidas o patrones, pero difieren en el modo de hacer esta comparación. Estos métodos son:

Dilución

Duplicación

Compensación

Series patrón

Dilución. - Consiste en la dilución con un solvente apropiado (para cada determinación de la solución muestra), - igualar en intensidad a la solución estándar de concentración conocida. La solución muestra inicialmente debe ser más concentrada.

Duplicación. - Este método comprende las siguientes fases:

- a) La solución que contiene el problema se coloca en un tubo (Nessler) lleno hasta el engrase.
- b) En otro tubo se ponen todas las soluciones necesarias para desarrollar el color, con excepción del componente a examinar.
- c) Mediante una bureta se vierte en el tubo una solución de concentración conocida del componente buscado.
- d) Cuando los colores de ambos tubos son casi iguales, la

solución conocida se diluye casi hasta el ensase.

- e) Mediante la bureta se vierte en el tubo la cantidad final de solución conocida.
- f) La concentración del componente buscado será igual en ambos tubos; la concentración del tubo problema se calcula partiendo del volumen necesario de solución tipo con que fue preparado dicho tubo.

Estos métodos, no se utilizan mucho en la actualidad.

Método de compensación.- La muestra desconocida, que debe contener el reactivo necesario para el desarrollo del color, se coloca en un tubo o cilindro que tiene la base transparente. Una disolución patrón de la misma sustancia y con el color desarrollado de igual modo, se coloca en un segundo tubo idéntico al anterior. La profundidad (espesor, camino óptico) de la disolución patrón se fija en un valor conveniente y la profundidad de la disolución desconocida se varía hasta que la luz situada bajo los tubos se observe, mirando desde arriba, con idéntica intensidad (transmisión).

Al ser la misma sustancia la que está presente en los tubos que contienen la disolución patrón y la desconocida -

la absorptividad a es la misma para ambas. Las transmitancias observadas son idénticas. El método de compensación es el empleado en el colorímetro tipo Duboseq.

Métodos de la serie patrón.- Se prepara una serie de diluciones patrón del constituyente que se analiza; la concentración de una disolución difiere de la concentración siguiente en una concentración adecuada. Se desarrolla el color en la muestra desconocida se compara con los patrones. Esta comparación puede ser por uno de los métodos siguientes:

a) Comparación directa o de igualación.- Se prepara la serie de diluciones patrón en tubos largos y estrechos de idéntico diámetro y aforado para conseguir igual profundidad; la dilución desconocida se coloca en un tubo de iguales características. Observando todos los tubos verticalmente, con la misma fuente de luz. Cuando el color de una solución problema es igual al de uno de los tipos, se considera que su concentración es la misma que la de dicho tipo. Cuando el color oscila entre él de dos soluciones tipo, se puede preparar una nueva serie de tipos cuyo color se acerque más al del problema, o bien se puede determinar la concentración

por estimación. Los tubos empleados son normalmente los llamados tubos Nessler.

b) Comparación indirecta.- En este método el "color" se mide como transmitancia o absorvancia en un aparato usando algún tipo de fototransformador en lugar del ojo. La medida es la lectura de un medidor o la posición de un registro gráfico en una grafica. Cada serie de patrones, se mide en tandas. El problema preparado de la misma forma que los patrones, se mide también y la lectura del instrumento se convierte en concentración con auxilio de la curva de calibración.

E S P E C T R O F O T O M E T R O S

Un espectrofotómetro consta de:

- 1.- Una fuente de luz. Por lo general es una lámpara de luz a la cual llega una corriente cuidadosamente controlada.
- 2.- Un monocromador. Esta parte del instrumento puede ser:
 - a) Un filtro o juego de filtros que elimine todas las longitudes de onda de luz, excepto las de una banda estrecha.
 - b) Un dispositivo de rendija y prisma para que por -

ella pase una cierta cantidad de luz, que sale en forma de una serie de matices.

c) Una rejilla de difracción con rendijas, que funciona igual que el dispositivo del prisma.

3.- Una célula de absorción en la cual se puede medir la absorbancia de las soluciones conocida y problema.

4.- La fotocelda y el galvanómetro, que constituyen la parte de medición de luz del instrumento.

V O L U M E T R I A

En el análisis volumetrico 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 químicamente equivalente.

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 por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador; este cambio debería presentar se idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la sustancia buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción

DISOLUCION PATRON

Cualquier disolución cuya concentración sea exactamente conocida es una disolución patrón. Pueden prepararse por dos métodos distintos.

Método indirecto. Por disoluciones se preparan medidas aproximadas del peso y del volumen y después se normalizan determinando el volumen exacto de disolución necesario para valorar una cantidad exacta de pesada de un patrón primario. La concentración exacta se determina luego a partir del volumen de disolución gastado del peso del patrón primario y del peso equivalente que corresponde a la reacción de valoración.

Método directo. Se disuelve una cantidad exacta de soluto de composición definida y conocida en un matraz volumétrico; la concentración se calcula a partir del peso y volumen conocidos.

INDICADORES

Los métodos de determinación del punto final son los siguientes:

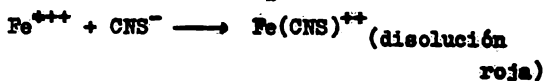
Métodos visuales

a) El reactivo es autoindicador. El permanganato potásico

se reduce a ion manganeso II (casi) incoloro cuando se utiliza como reactivo volumétrico en medio ácido. Cuando se completa la reacción redox, la primera gota o fracción de gota de la disolución de permanganato que se añade comunica a la disolución un color rosado.

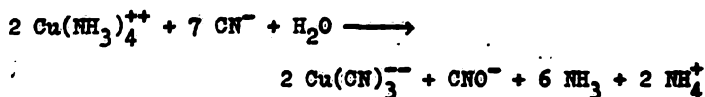
- b) **Indicadores ácido-base.** Los indicadores ácido-base son ácidos o bases débiles, cuyos aniones o cationes, respectivamente tienen color diferente que las formas sin disociar. Los indicadores son ácidos o bases débiles - que los que se valoran o utilizan como valorantes, por tanto dichos indicadores no reaccionan de forma permanente con el reactivo valorante hasta que la reacción principal no es completa. Deben escogerse en cada caso de forma que se indiquen los cambios de pH en las cercanías del punto final de la reacción de neutralización principal.
- c) **Indicadores redox.** Estos indicadores son sustancias - intensamente coloreadas capaces de sufrir oxidación o reducción a potenciales muy cercanos a los valores de la fem del sistema principal, que reacciona en el punto estequiométrico de forma que un débil exceso de - reactivo reaccione con el indicador.
- d) **Formación de productos solubles de color diferente.**
Para la determinación de plata (Método de Volhard), se

utiliza como reactivo una disolución de tiocianato y - como indicador una sal férrica. Cuando el ion plata - está completamente precipitado en forma de AgCNS (bcq) la próxima gota de tiocianato origina un color rojo,

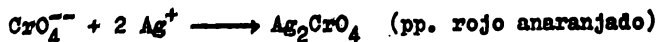


e) Desaparición del color de la sustancia que se valora.

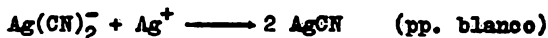
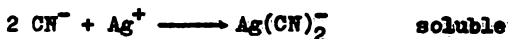
En la determinación de cobre por valoración de la disolución cúprica amoniacal con cianuro el punto final se aprecia por la desaparición del color azul intenso del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$; el producto de la reacción con cianuro es incoloro. La reacción es



f) Formación de un segundo precipitado de color diferente a partir del precipitado principal. Para la valoración de cianuro con ion plata (Método de Mohr), se utiliza como indicador cromato potásico. Cuando se completa la precipitación del cloruro de plata (blanco) se forma - cromato de plata con un pequeño exceso de la disolución reactivo nitrato de plata:



g) Valoración hasta aparición de turbidez. Para la valoración de cianuro con ion plata (Método de Idebig). El punto final coincide con la primera turbidez que se aprecia en la mezcla.



h) Terminación de la precipitación, o método del "punto claro". Si se forma un producto insoluble que se sedimenta dejando claro el líquido sobrenadante, debe añadirse reactivo hasta la ~~adición de una gota no de lugar~~ a la aparición de una nueva cantidad de precipitado o de turbidez en dicha disolución. Este método se usa para la valoración de cloruro de plata o en la valoración inversa.

i) Indicadores de adsorción. Ciertos ácidos orgánicos, como la fluoresceína, y algunas bases orgánicas, como las rodaminas, producen en solución iones más o menos coloreados. Cuando estos iones son adsorvidos sobre un precipitado de carga opuesta, el ion del ácido o de la base cambia de color.

En algunos casos pueden usarse indicadores externos para poner de manifiesto el punto final. Su uso es poco

adecuado y excesivamente pesado, y queda restringido a las valoraciones para las cuales no se dispone de indicadores internos.

METODOS ELECTRICOS

Existen distintos métodos de indicación del punto final - de las valoraciones por observación de los cambios en las propiedades eléctricas de la muestra. La mayor parte de este tipo de métodos implica el trazado de una curva que indica la variación de una magnitud eléctrica en función de la cantidad de reactivo que se va añadiendo; el punto estequiométrico se pone de manifiesto en esta curva por una variación rápida de la propiedad eléctrica que se mide.

- a) Potenciométrico. Se mide la fem entre dos electrodos - colocados en la disolución que se valora. En los alrededores del punto estequiométrico el potencial cambia rápidamente al añadir porciones pequeñas de reactivo - valorante.
- b) Conductométrico. La eliminación de los iones de una disolución por neutralización, precipitación o complejación da lugar a cambios intensos del ritmo de variación de la conductancia de la disolución, en función -

de la cantidad de reactivo añadido en los alrededores del punto estequiométrico.

- c) **Amperométrico.** Se mide durante la valoración la corriente que pasa a través de una célula polarográfica (con electrodo de gotas de mercurio u otro electrodo - indicador). Una alteración del ritmo de cambio de la corriente, en función de la cantidad añadida de reactivo, indica el punto estequiométrico. Las curvas amperométricas son análogas a las conductométricas, pero los principios utilizados en la medida son distintos en ambos casos.
- d) **Coulombimétrico.** En estas valoraciones se mide la cantidad de electricidad necesaria para completar una reacción de electrólisis o la generación electrolítica de un reactivo que actúa como valorante. Una medida exacta de la corriente y del tiempo permite calcular el número de coulombios que intervienen en el proceso y, con ello, el número de equivalentes que se busca.

TIPOS DE REACCIONES EN VOLUMETRIA

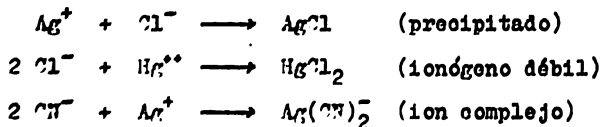
Muchas son las reacciones que cumplen las condiciones fundamentales para poderse aplicar en métodos volumétricos -

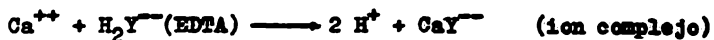
es adecuada la siguiente clasificación de las reacciones en tres grupos principales, sobre todo en cuanto a la - definición de equivalencia.

1.- Reacciones de neutralización. La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización. Los vocablos ácido y base se consideran en un sentido amplio; es decir, un ácido es un donador de protones y una base un receptor de protones.

Con frecuencia, los métodos volumétricos se distinguen por la clase de reactivo, e incluso por el propio reactivo que utilizan. Así, la acidimetría comprende todas las volumetrías de neutralización en que se determine la cantidad de base de una muestra por valoración con ácido patrón; la alcalimetría es la medida de la cantidad de ácido de una muestra por valoración con álcali patrón.

2.- Formación de precipitados, ionógenos débiles o iones complejos. Estas reacciones llegan a ser completas - debido a que los iones son eliminados de la disolución. Ejemplos.





Hay muchas reacciones de precipitación, complejación o formación de ionógenos débiles que aún satisfaciendo las condiciones necesarias, no se utilizan por no disponerse de indicador interno adecuada. En estos casos casi siempre puede utilizarse un método electrométrico indicador.

3.- Reacciones de óxido-reducción o redox. Estas reacciones implican la transferencia de uno o más electrones desde el agente reductor (que se oxida) al oxidante (que se reduce). La fuerza potencial que representa la tendencia de las sustancias a perder o ganar electrones determina si la reacción es o no posible, y en el primer caso, en que extensión.

GRAVIMETRIA

Los métodos gravimétricos se caracterizan por la formación de un precipitado a partir de la sustancia que se desea determinar. El precipitado es debidamente aislado y pesado para calcular el peso de la sustancia buscada a partir del peso de la sustancia encontrada.

Diferentes operaciones se efectúan en el análisis gravimétrico.

- 1.- Muestreo. (Su importancia ya indicada en la pag. 15)
- 2.- Pesada de la muestra. La cantidad que se ha de emplear para el análisis depende de la concentración aproximada del componente que se desea determinar y,

deberá tomarse siempre en tal forma que el precipitado que se obtenga, se encuentre dentro de ciertos límites. Se usará una balanza analítica para pesar la muestra.

3.- Disolución de la muestra. La muestra deberá colocarse en un recipiente apropiado (vaso o matras), se escogerá el reactivo conveniente para disolver la muestra. Generalmente la disolución se efectúa con ayuda de calor. No debe usarse algún reactivo que pueda interferir con las determinaciones que se van a efectuar.

4.- Precipitación del componente deseado. Se adicionará a la solución en que se tiene la muestra un reactivo adecuado que forme con el componente que se desea determinar, un compuesto poco soluble. El reactivo debe ser selectivo, debe formar un compuesto de composición definida, conviene que sea volátil (así será más fácil eliminar el exceso).

Para comprender mejor la formación de los precipitados conviene mencionar los siguientes:

FACTORES QUE AFECTAN LA SOLIBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS

Por regla general las reacciones químicas tienden a un equilibrio inestable entre las sustancias reaccionantes,

equilibrio que puede ser modificado por la acción de diversos factores.

La ley de acción de masas, establece que la velocidad de una reacción química a una temperatura dada, es directamente proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes. En una reacción se alcanza el equilibrio cuando la velocidad en un sentido es igual a la velocidad en sentido contrario.



de acuerdo con la ley, el equilibrio se alcanzará cuando,

$$[A] \cdot [B] \cdot k = [C] \cdot [D] \cdot k'$$

k y k' = constantes de proporcionalidad.

para generalizar podemos escribir la ecuación

$$[A]^a [B]^b k = [C]^c [D]^d k'$$

a , b , c , y d representan el número de moléculas de cada sustancia, que toman parte, en la reacción.

$$\frac{[A]^a [B]^b k}{[C]^c [D]^d k'} = k_e$$

k_e = constante de equilibrio o constante de reacción.

Esta es la forma general de la constante de equilibrio.

Puede aplicarse a muchas clases de reacciones, tales como

ionización, descomposición y precipitación. La velocidad de una reacción dependerá de diversos factores: temperatura, presión, concentración de sustancias reaccionantes y la presencia de catalizadores.

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Una aplicación importante de la ley de acción de masas se tiene en los cálculos de las reacciones de precipitación. Con base en el principio de Le-Chateliér se da el nombre de producto de solubilidad a una constante de equilibrio K_{ps} , que se establece en una solución saturada, entre el soluto no disuelto y sus iones, es decir con referencia al análisis cuantitativo, cuando se trata de un precipitado en presencia de sus iones. La parte disuelta del precipitado es muy pequeña en comparación con la cantidad de precipitado, pero esa parte disuelta se encuentra ionizada este equilibrio esta influenciado por la temperatura, al dar el valor de K_s se indica a la temperatura que se determinó.

Ejemplo.



$$K_{ps} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

K_{ps} tiene las dimensiones (moles/litro) $^{x+y}$

Como factor principal para disminuir la solubilidad se tiene el efecto del ion común, y entre los factores que aumentan la solubilidad se tiene la presencia de otras sales poco solubles provenientes de ácidos débiles y la presencia de sustancias que pueden formar complejos con el catión de la sal poco soluble.

FORMACION DE PRECIPITADOS

Además de afectar la solubilidad real de una sustancia el tamaño de partículas de los precipitados reviste gran importancia cuando se exige la separación por filtración.

Una precipitación rápida no da tiempo a que los iones o moléculas se depositen sobre las superficies existentes.

Una precipitación más lenta mide cristales más grandes, más puros y más perfectos, porque el factor tiempo permite su crecimiento sobre las superficies existentes.

Cuanto más exceda la concentración el grado de solubilidad de una sustancia tanto más rápida será la cristalización. No se formará ningún precipitado, salvo si se supera su solubilidad. A medida que ésta es sobrepasada, se acelera la precipitación. Es indispensable alcanzar un

mínimo de sobresaturación para que la precipitación pueda producirse. Para formar cristales grandes deben mezclarse soluciones diluidas y para sustancias muy insolubles, - - aumentar la solubilidad mediante calentamiento o adición de ácido.

CONTAMINACION DE PRECIPITADOS

Las sustancias solubles que al formarse un precipitado y son arrastradas por éste, se dice que quedan coprecipitadas, depende de las condiciones de precipitación, de la naturaleza del precipitado y de la clase y concentración de los iones presentes en la disolución en que se efectuó la precipitación. Pueden presentarse distintos tipos de coprecipitación.

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie. Ejemplo. Los precipitados amorfos y gelatinosos que se obtienen en la floculación de los coloides, son apropiados para quedar - altamente contaminados por adsorción.

La Oclusión es el proceso en virtud del cual durante la - formación del precipitado se van incorporando a él sustancias extrañas en el interior del cristal, puede deberse a

la formación de cristales mixtos o a un efecto mecánico.

La postprecipitación resulta por una ulterior formación - de precipitado cuando se deja en contacto con la solución.

5.- Filtración del precipitado. Si el precipitado va a -
secometerse a una calcinación se utiliza generalmente -
papel de filtro libre de cenizas, si se va a desecar
en estufa se utilizan crisoles filtrantes de fondo po
so, independientemente del filtro que se utiliza, de-
be elegirse de una porosidad adecuada.

6.- Lavado del precipitado. Las impurezas disueltas en la
solución a partir de la cual se forma el precipitado
deben eliminarse de las superficies del precipitado -
lavando con un solvente o solución que elimine de los
cristales toda la parte no volatil. Varices lavados -
con pequeñas porciones son más eficaces que un lavado
con una porción grande.

7.- Secado del precipitado. Si el precipitado no va a ser
calcinado, colocar el precipitado junto con el crisol

en una estufa a 105-110 °C, después de una hora la -
humedad a desaparecido completamente. En algunos ca-
sos el precipitado puede secarse a temperatura ambien-
te.

8.- Calcínación del precipitado. Cuando el precipitado ha
sido filtrado con papel, deberá ser calcinado con ob-
jeto de eliminar totalmente el papel por combustión -
quedando solo el precipitado como residuo, para este
se usa un horno eléctrico dejando que paulatinamente
suba la temperatura hasta llegar a 800 °C. Se deja el
crisol unos minutos (10 a 15 min.) a esta temperatura
después quedará listo para ser colocado en un deseca-
dor hasta que se enfríe y pueda ser pesado.

9.- Pesada del precipitado calcinado.

Capitulo III

~~Parte~~

Experimental

D E T E R M I N A C I O N E S
P O R
A B S O R C I O N A T O M I C A

Pesada de la muestra

Se han elegido pesadas de ensayo de 0.100 g y 0.250 g. La muestra debe estar en forma de limaduras o virutas de espesor inferior aproximado a 1 mm. obtenidas mediante taladro torno o cepillo.

Ataque y preparación de la solución

La cantidad de muestra pesada se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml., adicionar aproximadamente 25 ml. de agua regia ($HCl-HNO_3$; 3:1), cubrir el vaso con un vidrio de reloj, colocar el vaso a calor lento y llevar casi a sequedad, si la muestra no se ha atacado, adicionar otros 25 ml. de agua regia. Una vez finalizado el ataque llevar a sequedad, enfriar. Recuperar adicionando lentamente 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado, calentar ligeramente sin llegar al punto de ebullición e inmediatamente adicionar - 20 - 30 ml. de agua destilada, llevar a ebullición la solución, filtrar en caliente recibiendo el filtrado en un -

matraz volumétrico, lavar el residuo con agua caliente de 6 - 8 veces, recibir estos lavados en el mismo matraz, en friar la solución. A partir de este paso, se procedió a - completar las siguientes soluciones:

Solución A. A 0.100 g de muestra (previamente puestos en solución como se indica en ataque y prepara- ción), aforar a 500 ml. con agua destilada, - agitar la solución para homogeneizarla.

Solución B. A 0.250 g de muestra (previamente puestos en solución como se indica en ataque y prepara- ción), adicionar 10 ml. de cloruro de amonio al 10 % y aforar a 100 ml. con agua destilada agitar la solución para homogeneizarla.

Solución C. A otra muestra de 0.250 g (previamente puse- ta en solución como se indica en ataque y pre- paración), adicionar 10 ml. de cloruro de lan- tano al 10 % y aforar a 100 ml. con agua des- tilada, agitar la solución para homogeneizar- la.

R e a c t i v o s

Acido clorhídrico concentrado

Acido nítrico concentrado

Agua regia (HCl-HNO₃; 3:1).

Solución de cloruro de amonio al 10 %.

Solución de cloruro de lantano al 10 %.

Agua destilada.

E q u i p o

Para la determinación de los elementos se usó un aparato de absorción atómica Perkin- Elmer modelo 403.

Este aparato nos da las lecturas directamente en p.p.m., las condiciones empleadas en cada determinación van anotadas para cada elemento.

DETERMINACION DE COBALTO

Muestra problema

10 ml de la solución A (ver pagina 63) se llevan a un --
matraz aforado de 200 ml. adicionar 20 ml. de ácido clor-
hídrico diluido al 50 %, aforar a la marca con agua desti-
lada, agitar la solución para homogeneizarla.

Solución estándar de cobalto

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 1.02 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.250 g de Co), en agua -
destilada, trasvasar la solución a un matraz aforado de -
250 ml, adicionar 25 ml de ácido clorhídrico diluido al -
50 %, aforar a la marca con agua destilada, agitar la so-
lución para homogeneizarla.

Solución de trabajo (1 ml = 0.006 mg)

Se miden con una bureta 3 ml de la solución de reserva, -
se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50
ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y se afora a la -
marca con agua destilada, se agita la solución para homo-
geneizarla.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 240.7 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver NOTA 1), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Co.

Intensidad: 20 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 3 = $0.3 \text{ mm} \times 2 \text{ \AA}$.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante).

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 = 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 = 8 \text{ psi}$.

Flujo:

Aire, posición rotámetro: $9.5 = 20 \text{ l/min}$.

Acetileno, posición rotámetro: $9.0 = 4 \text{ l/min}$.

NOTA 1: Dado que en un equipo de absorción atómica es difícil mantener constantes las diversas variables que afectan a las lecturas (flujo de acetileno, de aire o de N_2O , caudal de muestra absorbida, atomizado,...), se opta comúnmente por pasar simultáneamente la solución standard y la solución problema. Así mismo es aconsejable pasar agua destilada entre muestra y muestra.

DETERMINACION DE CROMO

Muestra problema

10 ml de la solución A (ver pag. 63) se llevan a un matraz aforado de 200 ml, se adicionan 20 ml de cloruro de amonio al 10 % y 20 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, se afora a la marca con agua destilada y se agita la solución para homogeneizarla.

Solución estandard de cromo

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.707 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), en agua destilada, trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml, adicionar 25 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, aforar a la marca con agua destilada, agitar la solución para homogeneizarla.

Solución de trabajo (1 ml = 0.006 mg)

Se miden con una bureta 3 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y 50 ml de cloruro de amonio al 10 % y se afora a la marca con agua destilada, se agita la solución para homogeneizarla.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 357.9 \text{ m}\mu$, siguiendo la --
técnica habitual (ver NOTA 1, pag. 66), y con las condi-
ciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Cr.

Intensidad: 20 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 3 = $0.3 \text{ mm} \times 2 \text{ \AA}$.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante).

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 = 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 = 8 \text{ psi}$.

Flujo:

Aire, presión rotámetro: $9.5 = 20 \text{ l/min}$.

Acetileno, presión rotámetro: $9.0 = 4 \text{ l/min}$.

DETERMINACION DE MOLIBDENO

Muestra problema

20 ml de la solución B (ver pag. 63), se llevan a un ma-
traz aforado de 250 ml, se adicionan 25 ml de ácido clor-
hídrico diluido al 50 % y 25 ml de cloruro de amonio al -
10 %, se afora a la marca con agua destilada y se agita -
la solución para homogeneizarla.

Solución estándar de molibdeno

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.435 g de ácido molibdico (viene en forma de -- trióxido de molibdeno), en ácido clorhídrico concentrado (aprox. 10 ml) en un vaso de precipitados de 250 ml, calentar ligeramente hasta que se disuelva, trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml y completar el volumen con agua destilada, agitar la solución para homogeneizarla.

Solución de trabajo (1 ml = 0.04)

Se miden con una bureta 20 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 500 ml y 50 ml de cloruro de amonio al 10 %, se afora a la marca con agua destilada y se agita la solución para homogeneizarla.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 313.3 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver NOTA 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Mo.

Intensidad: 20 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 4 = 1 mm ' 7 Å.

Tipo de flama: Ox. nitroso- acetileno (reductora).

Presión para el flujo constante de gas:

Ox. nitroso: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 = 24 \text{ psi.}$

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 = 8 \text{ psi.}$

Flujo:

Ox. nitroso, posición rotámetro: $9.5 = 20 \text{ l/m}$

Acetileno, posición rotámetro: la necesaria -
para originar la llama adecuada.

DETERMINACION DE NIQUEL

Muestra problema:

Usar la solución A (ver pag. 63) directamente para hacer las lecturas correspondientes.

solución estandard de níquel

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 1.238 g de nitrato de níquel en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, calentar moderadamente llevando a sequedad, enfriar y recuperar con agua destilada, trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml, adicionar 25 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, aforar a la marca con agua destilada y agitar la solución.

Solución de trabajo (1 ml = 0.006 mg)

Se miden con una bureta 3 ml de la solución de reserva, - se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, se afora con - - agua destilada y se agita la solución para homogeneizarla.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 232.0 \text{ m}\mu$, siguiendo la -- técnica habitual (ver nota 1, pag, 65), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara multicátodo de Ni, Cr, Co, Cu y Mn.

Intensidad: 30 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 3 = $0.3 \text{ mm} \times 2 \text{ \AA}$.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante)

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 = 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 = 8 \text{ psi}$.

Flujo:

Aire; posición rotámetro: $9.5 = 20 \text{ l/m}$

Acetileno, posición rotámetro: $9.0 = 4 \text{ l/m}$

DETERMINACION DE MANGANESO

Muestra problema

Usar la solución B (ver pag. 63) directamente para hacer las lecturas correspondientes.

Solución estándar de manganeso

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.396 g de óxido de manganeso (MnO_2) en la mínima cantidad de ácido clorhídrico concentrado, calentar ligeramente si es necesario para disolver la muestra, trasladar la solución a un matraz aforado de 250 ml y aforar a la marca con agua destilada.

Solución de trabajo (1 ml = 0.01 mg)

Se miden con una bureta 5 ml de la solución de reserva, - se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico ~~diluido al 50 %~~, se afora a la - marca con agua destilada y se agita la solución para - - homogeneizarla.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 279.4 \text{ m}\mu$, siguiendo la - técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Mn.

Intensidad: 20 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 4 = 1 mm ' 7 Å.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante).

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: 3.0 Kg/cm² = 24 psi.

Acetileno: 1.0 Kg/cm² = 8 psi.

Flujo:

Aire, posición rotámetro: 9.5 = 20 l/min

Acetileno, posición rotámetro: 9.0 = 4 l/min

DETERMINACION DE FIERRO

Muestra problema

5 ml de la solución B (ver pag. 63), se llevan a un matraz aforado de 100 ml, se adicionan 10 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, se afora a la marca con agua destilada y se agita la solución para homogeneizarla.

Solución estándar de fierro

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.250 g de hierro puro en 10 ml de ácido nítrico (1:1), calentar moderadamente y llevar a sequedad, recuperar con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml, y aforar con -

agua destilada, agitar la solución para homogeneizarla.

Solución de trabajo (1 ml = 0.01 mg)

Se miden con una bureta 10 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 1 lt, se adicionan 100 - ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, se afora con - - agua destilada, agitar la solución para homogeneizarla.

Absorcimetría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 248.3 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Fe.

Intensidad: 35 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 3 = 0.3 mm ' 2 Å.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante).

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 \approx 24 \text{ psi.}$

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 \approx 8 \text{ psi.}$

Flujo:

Aire, posición rotámetro: $9.5 \approx 20 \text{ l/min}$

Acetileno, posición rotámetro: $9.0 \approx 4 \text{ l/min}$

DETERMINACION DE ALUMINIO

Muestra problema

Usar la solución C (ver pag. 63) directamente para hacer las lecturas correspondientes.

Solución estándar de aluminio

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Adicionar lentamente 0.250 g de aluminio puro en 20 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % (calentar ligeramente - si es necesario para que se disuelva el Al), trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml y aforar a la marca con agua destilada y agitar la solución.

Solución de trabajo (1 ml = 0.024 mg)

Se miden con una bureta 12 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y 50 ml de solución de cloruro de lantano al 10 %, se afora con agua - - destilada, agitar la solución.

Absorciometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 309.3 \text{ m}\mu$, siguiendo la - técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Al.

Intensidad: 20 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 4 = 1 mm ' 7 Å.

Tipo de flama: Ox. nitroso-acetileno (reductora).

Presión para el flujo constante de gas:

Ox. nitroso: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 = 24 \text{ psi.}$

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 = 8 \text{ psi.}$

Flujo:

Ox. nitroso, posición rotámetro: $9.5 = 20 \frac{1}{m}$

Acetileno, posición rotámetro: la requerida para obtener una llama de características adecuadas.

DETERMINACION DE COBRE

Muestra problema

Preparar una solución problema según la técnica descrita en la pag. 62, usar 250 mg de muestra en 100 ml. Una vez preparada hacer las lecturas correspondientes.

Solución standard de cobre

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.250 g de cobre electrolítico con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, una vez finalizado el ataque

trasvasar la solución a un matraz aforado de 250 ml, aforar con agua destilada y agitar la solución.

Solución de trabajo (1 ml = 0.01 mg)

Se miden con una bureta 5 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y se afora a la marca con agua destilada.

Absorcimetría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 324.7 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Cu.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 4 = 1 mm ' 7 Å.

Tipo de flama: aire-acetileno (oxidante).

Presión para el flujo constante de gas:

Aire: 3.0 Kg/cm² ≈ 24 psi.

Acetileno: 1.0 Kg/cm² ≈ 8 psi.

Flujo:

Aire, posición rotámetro: 9.5 = 20 l/min

Acetileno, posición rotámetro: 9.0 = 4 l/min

DETERMINACION DE CALCIO

Muestra problema

Usar la solución C (ver pag. 63) directamente para hacer las lecturas correspondientes.

Solución estándar de calcio

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 0.623 g de CaCO_3 (extra puro) en agua destilada, adicionar lentamente 25 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y 25 ml de cloruro de lantano al 10 %, aforar a 250 ml con agua destilada, agitar la solución.

Solución de trabajo (1 ml = 0.006 mg)

Se miden con una bureta 3 ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 500 ml, se adicionan 50 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y 50 ml de cloruro de lantano al 10 %, aforar a la marca con agua destilada, se agita la solución para homogeneizarla.

Absorcíometría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 422.7 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Ca-Mg.

Intensidad: 30 mA.

Zona espectral (rango): VIS.

Rendija: posición 3 = 0.2 mm ' 3 Å.

Tipo de flama: ox. nitroso-acetileno (reductora)

Presión para el flujo constante de gas:

Ox. nitroso: 3.0 Kg/cm² ≈ 24 psi.

Acetileno: 1.0 Kg/cm² ≈ 8 psi.

Flujo:

Ox. nitroso, posición rotámetro: 9.5 ≈ 20 l/m

Acetileno, posición rotámetro: la requerida -

para originar una llama característica adecuada.

DETERMINACION DE MAGNESIO

Nuestra problema

Usar la solución C (ver pag. 63) directamente para hacer las lecturas correspondientes.

Solución estándar de magnesio

Solución de reserva (1 ml = 1 mg)

Disolver 1.318 g de $(NO_3)_2Mg \cdot 6 H_2O$ en 10 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 %, calentar moderadamente y llevarlo a sequedad, recuperar con 10 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y trasvasar la solución a un matraz -

aforado de 250 ml, adicionar 25 ml de cloruro de lantano al 10 %, aforar a la marca con agua destilada.

Solución de trabajo (1 ml = 0.001 mg)

De la solución de reserva medir con una bureta 1 ml y colocarlos en un matraz aforado de 1 lt, adicionar 100 ml de ácido clorhídrico diluido al 50 % y 100 ml de cloruro de lantano al 10 %, aforar con agua destilada.

Absorcimetría

Se efectúan las medidas en $\lambda = 285.2 \text{ m}\mu$, siguiendo la técnica habitual (ver nota 1, pag. 66), y con las condiciones de trabajo siguientes:

Lámpara de cátodo hueco de Ca-Mg.

Intensidad: 30 mA.

Zona espectral (rango): U.V.

Rendija: posición 3 = 0.2 mm ' 3 Å.

Tipo de flama: ox. nitroso-acetileno (reductora)

Presión para el flujo constante de gas:

Ox. nitroso: $3.0 \text{ Kg/cm}^2 \approx 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0 \text{ Kg/cm}^2 \approx 8 \text{ psi}$.

Flujo:

Ox. nitroso, posición rotámetro: 9.5 \approx 20 l/m

Acetileno, posición rotámetro: la requerida para originar una llama adecuada.

DETERMINACIONES

COLORIMÉTRICAS

Ataque y preparación de la solución problema

(Ver el procedimiento en la pag. 62, y seguir la técnica de la solución A).

DETERMINACION DE COBALTO

CON SAL - R - NITROSO

Preparación de la curva estandard

A una serie de frascos volumétricos de 100 ml, agregar 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml, 7 ml, 10 ml de solución estandard de trabajo. Estos frascos contendrán 0.02, 0.04, 0.06, - 0.10, 0.14, 0.2 mg/ml de cobalto respectivamente. Tratar el material de cada frasco como en la determinación. Graficar porcentaje de transmitancia contra concentración - - (mg/ml de cobalto).

Determinación

Tomar una alícuota de 2 ml de la solución A (ver pag.63) y colocarlos en un matraz volumétrico de 100 ml, adicio-

nar 2 g de acetato de sodio, y unas gotas de fenoftaleina hervir la mezcla en un bañomaria, hacer alcalina la solución débilmente con NaOH 5 N, adicionar H_2SO_4 1 N y después 0.05 N hasta desaparición del color rosa (aproximadamente pH 8.3). Adicionar 1 ml de solución Sal-R-Nitroso, hervir lentamente por un minuto parando la ebullición, - adicionar 2 ml de HNO_3 . Continuar la ebullición por un - minuto después enfriar la mezcla, diluir la mezcla a 100 ml. Medir la absorbancia a 500 $m\mu$.

Reactivos

Acetato de sodio.

Solución de fenoftaleina.

Solución de hidróxido de sodio 5 N.

Solución de ácido sulfurico 1 N y 0.05 N.

Papel pH.

Solución de sal-R-nitroso al 1 %.

Acido nítrico conc.

Solución estándar de cobalto (1 ml = 1 mg).

Solución estándar de trabajo (1 ml = 0.02 mg de Co).

DETERMINACION DE CROMO

METODO DE LA DIFENILCARBAZIDA

Preparación de la curva estándar

En una serie de frascos volumétricos de 100 ml, agregar 1, 2, 3, 5, 7, 10 ml de solución estándar de trabajo. Estos frascos contendrán 0.04, 0.08, 0.12, 0.2, 0.28, 0.4 mg/ml de cromo respectivamente. Tratar el material de cada frasco como en la determinación. Graficar absorbancia contra concentración (mg/ml de cromo).

Determinación

- 1.- Tomar 2 ml de la solución A (ver pag. 63) y colocarla en un embudo de separación que contenga 20 ml de cloroformo, tapar y agitar separar la capa de cloroformo y recibirla en un vaso de precipitados, evaporar el cloroformo en bañomaria enfriar y recuperar adicionando 5 ml de H_2SO_4 1:1 calentar hasta aparición de humos blancos, enfriar y diluir aproximadamente a 30 ml con agua destilada, hervir ligeramente la solución.
- 2.- Adicionar 1 ml de solución de nitrato de plata y 1 g de persulfato de amonio, hervir por espacio de 5 min. si la solución tiene un color rosa es debido a la presencia de manganeso, entonces ...

- 3.- Adicionar lentamente solución de nítrito de sodio jug to hasta desaparecer el color se debe tener cuidado de no adicionar demasiado nítrito de sodio pues reduce al cromato y da bajos resultados.
- 4.- Trasvasar la solución a un matraz volumétrico de 100 ml y adicionar 1 ml de ácido fosfórico y llevar el vo lumen a 80 ml con agua destilada.
- 5.- Adicionar 2 ml de solución de difenilcarbazida, com pletar el aforo con agua destilada y mezclar. Dejar la solución en reposo por espacio de 5 min. para que desarrolle completamente el color, leer a 540 mμ.

Reactivos

HNO₃ conc.

HClO₄ conc.

HCl conc.

Cloroformo

H₃PO₄ conc.

H₂SO₄ 1:1

Persulfato de amonio.

Sln. difenilcarbazida (0.2 g/100 ml de alcohol etílico).

Sln. de AgNO₃ (5 g/100 ml de agua destilada).

Sln. de NaNO₂ (1 g/100 ml de agua destilada).

Sln. estándar de trabajo 1 ml = 0.04 mg de cromo.

DETERMINACION DE MOLIBDENO

METODO DEL TIOCIANATO-CLORURO ESTANOSO

Preparación de la curva estándar

En una serie de frascos volumétricos de 50 ml, agregar 1, 2, 3, 5, 7, 10 ml de solución estándar de trabajo. Estos frascos contendrán 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0 mg/ml de molibdeno, respectivamente. Tratar el material de cada frasco como en la determinación. Graficar absorbancia contra concentración (mg/ml de molibdeno).

Preparación de la solución problema

Pesar 50 mg en 50 ml (seguir la técnica de preparación de la solución de la muestra problema en la pag. 62).

Determinación

Tomar 25 ml de la solución problema y colocarlos en un embudo de separación que contenga 10 ml de solución de sulfato férrico, agitar vigorosamente, adicionar 10 ml de NaCNS al 5 %, agitar vigorosamente durante 30 seg, adicionar 5 ml de SnCl_2 , agitar durante 1 min, añadir 45 ml de éter etílico, agitar y dejar reposar. Separar la capa inferior (que se desecha) la superior se pasa a un matraz y se afora a 50 ml con éter etílico. Leer a 475 m μ .

Reactivos

HCl conc.

HNO₃ conc.

Sulfato férrico (1 g/100 ml de H₂SO₄ 0.2 N).

Tiocianato de potasio al 5 %.

Cloruro estanoso (10 g en 100 ml de HCl 1 N).

Eter etílico.

Sln. estándar 1 ml = 1 mg de molibdeno.

Sln. estándar de trabajo 1 ml = 0.2 mg de Mo.

DETERMINACIONES

VOLUMETRICAS

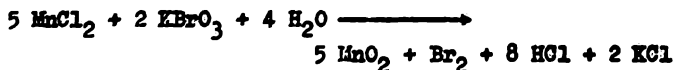
Ataque y preparación de la solución problema

(Ver el procedimiento en la pag. 62 , y seguir la técnica de la solución A).

DETERMINACION DE MANGANESO

Técnica

- 1.- 100 ml de la solución A (ver pag. 63), se colocan en un vaso de precipitados, se adicionan 1 - 2 g de bromato de potasio para oxidar al manganeso, quedando precipitado, calentar ligeramente hasta eliminar completamente el bromo, dejar reposar 3 - 4 hrs, filtrar.



- 2.- Colocar el papel filtro conteniendo el precipitado en un vaso de 250 ml adicionar 30 ml de mezcla de ácidos.
- 3.- Calentar hasta eliminar vapores de ácido nítrico y se desprendan fuertes humos de ácido sulfúrico.

Adicionar cuidadosamente una o dos gotas de ácido nítrico para eliminar la parte del papel filtro que - -
quedo.

- 4.- Enfriar, adicionar 50 ml. de agua destilada y llevar a ebullición.
- 5.- Filtrar para separar la sílice, lavando 10 - 12 veces con agua caliente y recibiendo el filtrado en un matraz de 500 ml.
- 6.- Ajustar el volumen a 100 ml. adicionar 10 ml. de nitrato de plata al 0.80 % y 10 ml. de persulfato de amonio al 25 %.
- 7.- Llevar a ebullición por 2 min., exactamente para que se desarrolle la coloración de ácido permangánico.
- 8.- Enfriar a temperatura ambiente y titular inmediatamente con solución de arsenito de sodio (NaAsO_2), - -
la solución vira de violeta a incoloro.

NOTA: La solución de NaAsO_2 se titula en frio con solución valorada de KMnO_4 en medio ácido.

REACTIVOS

Acido nítrico conc.

Acido clorhídrico conc.

Acido sulfúrico conc.

Acido fosfórico conc.

Mezcla de ácidos (525 ml. H₂O + 100 ml. H₂SO₄ + 125 ml. -
H₃PO₄ + 250 ml. HNO₃)
Solución de nitrato de plata al 0.80 %.
Solución de persulfato de amonio al 25 %.
Solución valorada de K₂MnO₄ 0.1 N.
Solución valorada de arsenito de sodio (2 g. de NaAsO₂ di
sueltes en agua destilada y aforados a un lt.), 0.05 N.
Papel filtro.

DETERMINACION DE CROMO

Técnica

A 50 ml. de la solución problema preparada colocada en un vaso de precipitados de 400 ml., adicionar 15 ml. de ácido perclórico conc., colocar el vaso a calor fuerte hasta completa oxidación de la muestra (un color naranja nos - indica la oxidación), enfriar y diluir con agua destilada completando el volumen hasta 200 ml., titular con sulfato ferroso adicionando un exceso. Titular el exceso con permanganato de potasio 0.1 N.



REACTIVOS

Acido perclórico

Solución valorada de sulfato ferroso 0.03 N.

Solución valorada de $KMnO_4$. 0.1 N.

DETERMINACION DE CALCIO

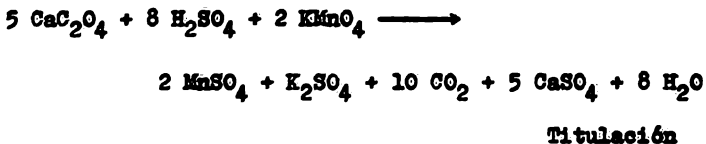
Técnica

- 1.- Pesar 0.250 g. de muestra, colocarla en un vaso de precipitados de 250 ml. Atacarla con 25 ml de agua regia tapar el vaso con un vidrio de reloj y calentar hasta disolución (si la muestra no se ha disuelto adicionar otros 25 ml. de agua regia). Una vez finalizado el ataque, llevar a sequedad, enfriar.
- 2.- Añadir 10 ml. de HCl conc. y calentar, procurando que no hierva, añadir 20 - 30 ml de agua destilada.
- 3.- Diluir la solución a 100 ml. calentar, precipitar el fierro, con NH_4OH .conc.
- 4.- Hervir y filtrar recibiendo en un vaso de 400 ml.
- 5.- Al filtrado llevarlo a ebullición y precipitar con 20 ml. de oxalato de amonio al 8 % y dejar sedimentar el

precipitado de 3-4 hrs.

- 6.- Filtrar, lavando con agua caliente de 10 - 12 veces.
- 7.- En el vaso que se precipitó y que estará bien lavado, poner aproximadamente 200 ml de agua fría y 10 ml. de H_2SO_4 conc. y pasar a este vaso el precipitado de - - oxalato de calcio con todo y filtro.
- 8.- Calentar a $80\text{ }^\circ C$ y titular con solución valorada de permanganato de potasio 0.1 N.

Reacciones correspondientes a la precipitación y titulación.



REACTIVOS

Acido clorhídrico conc.

Acido nítrico conc.

Acido sulfúrico conc.

Hidróxido de amonio conc.

Papel filtro

Papel indicador.

Oxalato de amonio al 8 %.

Solución valorada de KMnO_4 0.1 N.

E q u i p o

Para la determinación de los elementos se usó el colorímetro espectrónico 20 de Bausch & Lomb.

DETERMINACIONES

GRAVIMETRICAS

Ataque y preparación de la solución principal

(Ver el procedimiento en la pag. 62 , y seguir la técnica de la solución A).

DETERMINACION DE COBALTO

Técnica

- 1.- 50 ml de la solución A (ver pag. 63), se colocan en un vaso de precipitados de 250 ml que contenga 60 - 80 ml de agua destilada.
- 2.- Pasar una corriente de H_2S , hasta precipitación completa.
- 3.- Filtrar para eliminar los sulfuros, lavar el residuo con agua sulfhídrica.
- 4.- Hervir hasta expeler totalmente el H_2S .
- 5.- Adicionar $HClO_4$ y calentar fuertemente para la oxidación total de la muestra, el cambio de coloración naranja nos indica la oxidación.
- 6.- Diluir la muestra en solución y neutralizar con carbonato de sodio (Na_2CO_3) en polvo. Neutralizar a pH 7,

después hervir para para separar el CO_2 .

- 7.- Agregar óxido de zinc en exceso, él cual se puede - - apreciar por óxido de zinc que permanece sin disolver se después de hervir la solución.
- 8.- Filtrar la solución en caliente lavando el precipitado de 10 - 12 veces con agua caliente, y se recibe el filtrado en un vaso de 400 ml.
- 9.- Se añade al filtrado agua caliente hasta tener un volumen de 250 ml, se agregan 6 ml de HCl conc. y se - calienta a ebullición.
- 10.- Adicionar lentamente suficiente alfa nitroso-beta naftol hasta precipitación completa (0.5 g de alfa nitroso-beta naftol precipitan a 0.01 g de Co).
- 11.- Solución de alfa nitroso-beta naftol (2 g de reactivo en 100 ml de ácido acético 1:1).
- 12.- Hervir el precipitado rojo ladrillo de cobalto nitroso-beta naftol durante 2 min, agitar bien y dejar asentarse el precipitado.
- 13.- Filtrar, lavar el vaso y el precipitado con una solución caliente de HCl 1:1 unas cinco veces, alternando con cinco lavados de agua caliente.
- 14.- Colocar el papel filtro con el precipitado en un orisol de porcelana pesado, se seca, se calcina a 850°C .
- 15.- Enfriar el calcinado en un desecador y pesar el Co_3O_4 .

Reactivos

Acido perclorico conc.

Carbonato de sodio (polvo).

Piritas.

Papel pH.

Oxido de zinc.

Acido clorhidrico conc.

Alfa nitroso-beta naftol.

Acido acético 1:1.

Papel filtro (libre de cenizas)

DETERMINACION DE SILICIO

Técnica

Pesar 0.250 g. de muestra se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml., se tapa el vaso con un vidrio de reloj añadir 25 ml. de agua regia para atacar a la muestra, calentar hasta disolución. Una vez finalizado el ataque, - llevar a sequedad y redissolver con 15 ml. de mezcla de - ácidos, para pasar el Si a SiO_2 , llevar a sequedad, y recuperar con 25 ml de ácido clorhidrico y con 25 ml. de -

agua destilada, calentar casi a ebullición, enfriar y -
filtrar, lavar 10 - 12 veces con agua caliente. Calcinar
el papel filtro junto con el residuo y pesar el calcinado
en forma de SiO_2 ; transformar el resultado de la pesada a
unidades de por ciento.

Reactivos

HNO_3 conc.

HCl conc.

Mezcla de ácidos (10 ml. HCl , 10 ml. HNO_3 , 10 ml. HClO_4)

Papel filtro (libre de cenizas).

DETERMINACION DE MAGNESIO

Técnica

Pesar 0.250 g. de muestra, se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml., se tapa el vaso con un vidrio de reloj, añadir 25 ml. de agua regia para atacar a la muestra calentar hasta disolución. Una vez finalizado el ataque, llevar a sequedad y redissolver con 10 ml. de ácido clorhídrico y aproximadamente 30 ml. de agua, calentar la - -

solución sin que hierva, filtrar en caliente, lavar el residuo 10 - 12 veces con agua caliente.

- 1.- Después de separar el residuo, al filtrado se le agrega NH_4Cl y amoníaco para precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y el $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 2.- Hervir y filtrar recibiendo el filtrado en un vaso de 400 ml.
- 3.- En el filtrado se hace la separación del calcio precipitándolo como CaC_2O_4 con oxalato de amonio al 8 % - adicionando 20 ml, dejar sedimentar el precipitado.
- 4.- Filtrar, lavando con agua caliente el precipitado - - unas 10 veces.
- 5.- El líquido filtrado se acidula con ácido clorhídrico conc. usando anaranjado de metilo como indicador, se le agrega 1 ml de ácido en exceso.
- 6.- Se adicionan 25 ml de fosfato de amonio al 8 % y 30 ml de amoníaco conc.; se agita durante cinco minutos y se deja reposar durante 12 horas para que la precipitación del fosfato amónico-magnésico, sea completa y con cristales grandes.
- 7.- Se filtra en filtro fino (libre de cenizas), y se lava de 10 - 12 veces con agua fría.
- 8.- Calcinar y enfriar, pesar el contenido de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Capítulo IV

Resultados

RESULTADOS OBTENIDOS PARA COBALTO

POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. D.D.M.	Std. base D.D.M.	Factor de dilución nta.	% Co
1	1.16	2	3	6	20	69.6
2	1.16	2	3	6	20	69.6
3	3.5	5	4	20	5	70.0
4	3.5	5	4	20	5	70.0
5	3.5	5	4	20	5	70.0
6	3.5	5	4	20	5	70.0
7	1.4	3	2	6	25	70.0
8	1.4	3	2	6	25	70.0
9	1.4	3	2	6	25	70.0
Promedio						69.91

**RESULTADOS OBTENIDOS PARA CROMO
POR ABSORCION ATOMICA**

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. D.D.M.	Std. base D.D.M.	Factor de dilución nta.	% Cr
1	1.0	3	2	6	10	20.0
2	0.96	3	2	6	10	19.2
3	0.96	3	2	6	10	19.2
4	0.95	3	2	6	10	19.0
5	0.98	3	2	6	10	19.6
6	0.95	3	2	6	10	19.0
7	0.95	3	2	6	10	19.0
8	0.96	3	2	6	10	19.2
9	0.96	3	2	6	10	19.2
Promedio						19.26

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MOLIBDENO
POR ABSORCION ATOMICA

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución nta.	% Mo
1	1.8	5	8	40	0.4	5.76
2	1.8	5	8	40	0.4	5.76
3	1.7	5	8	40	0.4	5.44
4	1.8	5	8	40	0.4	5.76
5	1.7	5	8	40	0.4	5.44
6	1.8	5	8	40	0.4	5.76
7	1.8	5	8	40	0.4	5.76
8	1.8	5	8	40	0.4	5.76
9	1.8	5	8	40	0.4	5.76
Promedio						5.68

**RESULTADOS OBTENIDOS PARA NIQUEL
POR ABSORCION ATOMICA**

Mta.	Lectura p.p.m. mta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. D.P.M.	Std. base D.P.M.	Factor de dilución mta.	¢ Ni
1	0.5	2	3	6	0.5	0.75
2	0.5	2	3	6	0.5	0.75
3	0.5	2	3	6	0.5	0.75
4	0.5	2	3	6	0.5	0.75
5	0.5	2	3	6	0.5	0.75
6	4.0	5	4	20	0.04	0.64
7	4.0	5	4	20	0.04	0.64
8	4.0	5	4	20	0.04	0.64
9	4.0	5	4	20	0.04	0.64
Promedio						0.701

**RESULTADOS OBTENIDOS PARA MANGANESO
POR ABSORCION ATOMICA**

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución nta.	% Mn
1	0.1	5	2	10	5	1.0
2	0.1	5	2	10	5	1.0
3	0.1	5	2	10	5	1.0
4	0.1	5	2	10	5	1.0
5	0.1	5	2	10	5	1.0
6	0.1	5	2	10	5	1.0
7	0.1	5	2	10	5	1.0
8	0.1	5	2	10	5	1.0
9	0.1	5	2	10	5	1.0
Promedio						1.0

**RESULTADOS OBTENIDOS PARA FIERRO
POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

Mta.	Lectura p.p.m. mta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución mta.	% Fe
1	1.4	5	2	10	0.8	2.24
2	1.4	5	2	10	0.8	2.24
3	1.4	5	2	10	0.8	2.24
4	4.3	5	2	10	0.2	1.72
5	4.4	5	2	10	0.2	1.76
6	4.3	5	2	10	0.2	1.72
7	4.5	5	2	10	0.2	1.8
8	4.3	5	2	10	0.2	1.72
9	4.5	5	2	10	0.2	1.8
Promedio						1.91

RESULTADOS OBTENIDOS PARA ALUMINIO
POR ABSORCION ATOMICA

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución nta.	Al
1	0.05	0.5	2	1	0.04	0.004
2	0.05	0.5	2	1	0.04	0.004
3	0.05	0.5	2	1	0.04	0.004
4	0.05	0.5	2	1	0.04	0.004
5	0.03	1	4	4	0.04	0.004
6	0.03	1	4	4	0.04	0.004
7	0.03	1	4	4	0.04	0.004
8	0.03	1	4	4	0.04	0.004
9	0.03	1	4	4	0.04	0.004
Promedio						0.004

**RESULTADOS OBTENIDOS PARA COBRE
POR ABSORCION ATOMICA**

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución nta.	% Cu
1	0.7	2.5	2	5	0.04	0.056
2	0.4	2.5	2	5	0.04	0.032
3	0.4	2.5	2	5	0.04	0.032
4	0.5	2.5	2	5	0.04	0.04
5	0.1	2.5	2	5	0.2	0.04
6	0.5	2.5	2	5	0.04	0.04
7	0.1	2.5	2	5	0.2	0.04
8	0.1	2.5	2	5	0.2	0.04
9	0.1	2.5	2	5	0.2	0.04
Promedio						0.04

- RESULTADOS OBTENIDOS PARA CALCIO
 POR ABSORCION ATOMICA

Nta.	Lectura p.p.m. nta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. D.P.M.	Std. base D.P.M.	Factor de dilución nta.	% Ca
1	1.3	6	1	6	0.04	0.052
2	1.6	6	1	6	0.04	0.064
3	1.6	6	1	6	0.04	0.064
4	1.3	6	1	6	0.04	0.052
5	1.6	6	1	6	0.04	0.064
6	1.5	6	1	6	0.04	0.06
7	1.3	6	1	6	0.04	0.052
8	1.3	6	1	6	0.04	0.052
9	1.3	6	1	6	0.04	0.052
Promedio						0.056

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MAGNESIO
POR ABSORCION ATOMICA

Mta.	Lectura p.p.m. mta.	Lectura seleccionada en el aparato para el std.	División del std. p.p.m.	Std. base p.p.m.	Factor de dilución mta.	% Mg
1	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
2	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
3	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
4	0.35	0.5	2	1	0.04	0.028
5	0.35	0.5	2	1	0.04	0.028
6	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
7	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
8	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
9	0.4	0.5	2	1	0.04	0.032
Promedio						0.03

RESULTADOS OBTENIDOS PARA COBALTO POR COLORIMETRIA

Mta.	% T	Abs.	Conc. mg/ml	% Co
1	44.5	0.351	0.1382	69.10
2	44.2	0.354	0.1395	69.75
3	44.4	0.353	0.139	69.50
4	44.4	0.353	0.139	69.50
5	44.4	0.353	0.139	69.50
6	44.4	0.353	0.139	69.50
7	44.5	0.351	0.1382	69.10
8	44.2	0.354	0.1395	69.75
9	44.2	0.354	0.1395	69.75
			Prom.	69.49

C A L C U L O S

$$0.100 \text{ g} \text{ --- } 500 \text{ ml} \text{ --- } 1 \text{ ml}$$

$$FD = \frac{500 \text{ ml}}{1 \text{ ml}} = 500$$

Ejemplo. Mta. 3

$$44.4 \% T = 0.353 \text{ Abs.} = 0.139 \text{ mg}$$

$$0.139 \text{ mg} = 0.000139 \text{ g}$$

$$0.000139 \text{ g} \times 500 = 0.0695$$

$$0.100 \text{ g} \text{ --- } 0.0695$$

$$100 \text{ --- } X = 69.5$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA CROMO POR COLORIMETRIA

Mta.	% T	Abs.	Conc. mg/ml	% Cr
1	60.5	0.218	0.078	19.50
2	60.5	0.218	0.078	19.50
3	60.5	0.218	0.078	19.50
4	60.8	0.216	0.0778	19.45
5	60.5	0.218	0.078	19.50
6	60.8	0.216	0.0778	19.45
7	60.8	0.216	0.0778	19.45
8	60.5	0.218	0.078	19.50
9	60.5	0.218	0.078	19.50
			Prom.	19.48

C A L C U L O S

$$0.100 \text{ g} \text{ --- } 500 \text{ ml} \text{ --- } 2 \text{ ml}$$

$$FD = \frac{500 \text{ ml}}{2 \text{ ml}} = 250$$

Ejemplo. Mta. 1

$$60.5 \% T = 0.218 \text{ Abs.} = 0.078 \text{ mg}$$

$$0.078 \text{ mg} = 0.000078 \text{ g}$$

$$0.000078 \text{ g} \times 250 = 0.0195$$

$$0.100 \text{ g} \text{ --- } 0.0195$$

$$100 \text{ --- } X = 19.5$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MOLIBDENO POR COLORIMETRIA

Nta.	% T	Abs.	Conc. mg/ml	% Mo
1	30	0.523	1.41	5.64
2	29.6	0.529	1.43	5.72
3	29.8	0.526	1.42	5.68
4	29.8	0.526	1.42	5.68
5	29.0	0.538	1.45	5.8
6	29.0	0.538	1.45	5.8
7	30	0.523	1.41	5.64
8	29.8	0.526	1.42	5.68
9	29.6	0.529	1.43	5.72
			Prom.	5.70

C A L C U L O S

$$0.050 \text{ g} \text{ --- } 50 \text{ ml} \text{ --- } 25 \text{ ml}$$

$$FD = \frac{50 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 2$$

Ejemplo. Nta. 1 .

$$30 \% T = 0.523 \text{ Abs.} = 1.41 \text{ mg}$$

$$1.41 \text{ mg} = 0.00141 \text{ g}$$

$$0.00141 \text{ g} \times 2 = 0.00282$$

$$\begin{array}{r} 0.050 \text{ g} \text{ --- } 0.00282 \text{ g} \\ 1000 \text{ --- } \quad \quad \quad \times = 5.64 \end{array}$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA CRONO POR VOLUMETRIA

Mta.	Va (ml) KMnO ₄ 0.1 N	Vb (ml) KMnO ₄ 0.1 N	% Cr
1	6.1	5.0	19.06
2	6.1	5.0	19.06
3	6.1	5.0	19.06
4	6.1	5.0	19.06
5	6.1	5.0	19.06
6	6.1	5.0	19.06
7	6.1	5.0	19.06
8	6.1	5.0	19.06
9	6.1	5.0	19.06

V_a = A 20 ml. de sulfato ferroso amónico 0.0305 N, se valoraron con 6.1 ml. de KMnO₄ 0.1 N.

V_b = ml. de KMnO₄ 0.1 N que se usaron para valorar el - - exceso de ion ferroso que no reacciona.

CALCULOS

$$\text{meq. : } \frac{Cr}{3} = \frac{52}{3} = 17.33 = 0.01733 \frac{\text{g Cr}}{\text{meq}}$$

$$FD = \frac{V_a}{F.\text{aliquota}} = \frac{200}{50} = 10 \quad N = \text{meq/ml}$$

$$\% Cr = (V_a - V_b) N \text{ meq } \frac{10}{F.\text{mta. (g)}} \frac{100}{100}$$

$$\% Cr = (6.1 - 5.0) 0.1 \times 0.01733 \times \frac{10 \times 100}{0.100}$$

$$= 19.06$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MANGANESO POR VOLUMETRIA

Mta.	$V_{\text{NaAsO}_2} \text{ 0.05 N (ml)}$	% Mn
1	0.3	0.82
2	0.3	0.82
3	0.25	0.69
4	0.3	0.82
5	0.25	0.69
6	0.3	0.82
7	0.3	0.82
8	0.3	0.82
9	0.3	0.82
	Prom.	0.79

C A L C U L O S

$$\text{meq. Mn} : \frac{\text{Mn}}{5} = 10.99 = 0.01099 \frac{\text{g Mn}}{\text{meq}}$$

$$\begin{aligned} \text{Factor del Mn} &= N_{\text{NaAsO}_2} \text{ 0.05 N} \cdot \text{meq Mn} \cdot \frac{100}{\text{P.mta. (g)}} \\ &= 0.05 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times 0.01099 \frac{\text{g Mn}}{\text{meq}} \times \frac{100}{0.1 \text{ g}} \\ &= 0.5495 \end{aligned}$$

$$\text{Factor de dilución} = \frac{V_i}{\text{p. alic.}} = \frac{500 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = 5$$

$$\% \text{ Mn} = V_{\text{NaAsO}_2} \text{ 0.05N} \times F_{\text{Mn}} \times \text{FD}$$

Ejemplo.

$$\% \text{ Mn} = 0.3 \text{ ml} \times 0.5495 \times 5 = 0.82 \% \text{ Mn}$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA CALCIO POR VOLUOMETRIA

Kta.	V_{KMnO_4} 0.1 N (ml)	% Ca
1	0.15	0.119
2	0.15	0.119
3	0.15	0.119
4	0.2	0.159
5	0.15	0.119
6	0.15	0.119
7	0.15	0.119
8	0.2	0.159
9	0.15	0.119
	Prom.	0.119

C A L C U L O S

$$\text{meq. CaO} = \frac{\text{CaO}}{2} = 28.04 = 0.02804 \frac{\text{g CaO}}{\text{meq}}$$

$$\text{Factor del Ca} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaO}} = 0.71$$

$$\text{Factor del CaO} = N_{\text{KMnO}_4} \cdot 0.1 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \cdot 0.02804 \frac{\text{g CaO}}{\text{meq}} \cdot \frac{100}{0.250}$$

$$= 1.1216$$

$$\% \text{ CaO} = V_{\text{KMnO}_4} \cdot 0.1 \text{ N} \cdot F_{\text{CaO}} = \% \text{ CaO}$$

$$\% \text{ Ca} = \% \text{ CaO} \cdot F_{\text{Ca}} = \% \text{ Ca}$$

Ejemplo.

$$\% \text{ CaO} = 0.15 \times 1.1216 = 0.2804 \% \text{ Ca}$$

$$\% \text{ Ca} = 0.2804 \times 0.71 = 0.119 \% \text{ Ca}$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA COBALTO POR GRAVIMETRIA

Mta.	Peso pp. (en forma de Co_3O_4)	% Co
1	9.4 mg	69.02
2	9.3 "	68.28
3	9.5 "	69.75
4	9.4 "	69.01
5	9.4 "	69.01
6	9.5 "	69.75
7	9.4 "	69.01
8	9.4 "	69.01
9	9.5 "	69.75
	Prom.	69.18

C A L C U L O S

Cálculo del factor:

$$\text{Factor} = \frac{300}{\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.7342$$

Ejemplo. Muestra 8.

$$\% \text{ Co} = 9.4 \text{ mg} \times 0.7342 = 6.901$$

$$10 \text{ mg} \text{ ————— } 6.901$$

$$100 \text{ ————— } x$$

$$x = 69.01$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA SILICIO POR GRAVIMETRIA

Mta.	Peso pp. (en forma de SiO ₂)	% Si
1	14.0 mg	2.61
2	13.9 "	2.59
3	14.0 "	2.61
4	13.8 "	2.57
5	13.7 "	2.56
6	14.0 "	2.61
7	13.6 "	2.54
8	14.0 "	2.61
9	13.8 "	2.57
	Prom.	2.58

C A L C U L O S

Cálculo de factor:

$$F = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} = 0.467$$

Ejemplo. Muestra 7.

$$\% \text{ Si} = \text{Peso pp.} \times F \times 4 \times 100$$

$$\% \text{ Si} = 13.6 \times 0.467 \times 4 \times 100 = 2.54$$

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MAGNESIO POR GRAVIMETRIA

Mta.	Peso pp. (en forma de $Mg_2P_2O_7$)	% Mg
1	0.6 mg	0.05
2	0.7 "	0.06
3	0.5 "	0.04
4	0.7 "	0.06
5	0.5 "	0.04
6	0.5 "	0.04
7	0.5 "	0.04
8	0.7 "	0.06
9	0.5 "	0.04
	Prom.	0.047

C A L C U L O S

Cálculo del factor:

$$F = \frac{Mg}{Mg_2P_2O_7} = 0.218$$

$$\% Mg = \text{Peso pp.} \times f \times 4 \times 100$$

Ejemplo. Muestra 3.

$$\% Mg = 0.0005 \text{ g} \times 0.218 \times 4 \times 100 = 0.04$$

**RESULTADOS PROMEDIO OBTENIDOS DE LA ALEACION DE
COBALTO-CROMO**

Elemento	Absorción			
	Atómica	Colorimetría	Gravimetría	Volimetría
Co	69.91	69.5	69.01	-
Cr	19.26	19.5	-	19.06
Mo	5.68	5.64	-	-
Mn	1.0	-	-	0.79
Ni	0.03	-	0.47	-
Al	0.004	-	-	-
Cu	0.056	-	-	0.119
Si	-	-	2.58	-
Fe	1.91	-	-	-
Cu	0.04	-	-	-
Ni	0.7	-	-	-

Capítulo V

Conclusiones

CONCLUSIONES

De los datos recabados del trabajo experimental realizado para la siguiente tesis se llega a las siguientes conclusiones.

Para el ataque de la muestra es necesario buscar detenidamente con que mezcla de ácidos o fundentes es capaz de llevarse a cabo el ataque, ya que los probados se llevan bastante tiempo y demasiada mezcla de ácidos. En este caso se usó agua regia (HCl-HNO_3 3:1) que fué la mezcla que dió mejor resultado. Se hace notar que se usaron los siguientes ácidos en forma concentrada, diluida y combinada para el ataque de la muestra: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 y H_3PO_4 . También se hizo una fusión de la muestra con peróxido de sodio e hidróxido de sodio en crisol de níquel y en crisol de fierro pero la muestra no se disuelve completamente.

De las técnicas tratadas en este trabajo se puede observar que la repetibilidad de los datos es buena, en general los métodos son sencillos y los reactivos utilizados en cada caso son mínimos.

Entre las diversas técnicas analíticas disponibles es - -

evidente que la absorción atómica posee todas las ventajas privativas de las técnicas de análisis físico-químico de vía húmeda, por su facilidad de comprobación de los resultados propuestos.

Frente a la colorimetría presenta a su favor el tener un campo más amplio por lo que se refiere a los elementos a ensayar, así como no requerir tantas separaciones previas como exige la fotolorimetría en general.

Existen elementos que por sus características son más fáciles de determinar por técnicas específicas como son los métodos de volumetría y gravimetría pero son lentos y se llegan a determinar menor número de elementos.

Por otro lado, si comparamos las posibilidades de la absorción atómica frente a modernos equipos de lectura directa, como es lógico, ni en límites de detección ni en ritmo de trabajo pueden competir.

Capitule VI

Bibliografia

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Aguilera Ortis I.
Determinación de Ni, Cr, Co en rocas.
México, D.F.
Tesis
1970
- 2.- Ayres, Gilbert H.
Análisis Químico Cuantitativo
Harla, S.A. de C.V.
7a. Reimpresión
1970
- 3.- Brumblay, Ray U.
Análisis Cuantitativo
C E C S A
2a. Impresión
1979
- 4.- Análisis de minerales
B O L E T I N
Comisión de Fomento Minero
5a. Edición
1977
- 5.- Cartas Heredia, J.J.B.
Determinación de algunos elementos en diferentes

bebidas alcoholicas por los métodos: Colorimetría
Absorción Atómica y Flamometría.

México, D.F.

Tesis

1977

6.- Elias Lopez, E.E.

Análisis de Aceros por Absorción Atómica.

México, D.F.

Tesis

1973

7.- Jimenez Seco, J.L. Gomez Ceado, A.

Aplicación de la Espectrofotometría de Absorción
Atómica al análisis de productos metalúrgicos.

Rev. Metal. C E N I M

4 6 (1968)

5 1,2,3,5 (1969)

6 1,3,5 (1970)

8.- Manual Perkin-Elmer

9.- Cottrell, A.H.

An Introduction to metallurgy

Edward Arnold (Publishers) Ltd

London

- 10.- Calvo, F.A.
Metalurgia Practica
Sección I. Química.
Editorial Alhambra S.A.
- 11.- Marvin, J. Udy.
Chromium Vol. II
Metallurgy of Chromium and It's Alloys
American Chemical Society Monograph Series
Chapman & Hall. LTD.
1956
- 12.- Hehemann, R.F. & Mervin Ault, G.
High Temperature Material
John Wiley & Sons, Inc.
1957
- 13.- Ullman, Fritz.
Enciclopedia de Química Industrial
Ed. Gustavo Gili S.A.
- 14.- Gutierrez Contreras, Mario.
Manual de Análisis Cuantitativo
COFAA
1968
- 15.- Ivan, R.B.
Atomic Absorption Spectrophotometric
International Series of Physical Analysis

- 16.- Ramirez-Munoz
Atomic Absorption Spectrophotometric and Analysis
by Absorption Flame Photometry.
Elsevier Publishing Company.
1968
- 17.- Scott, W.W.
Standard Methods of Chemical Vol. II
- 18.- Sidney H, Avner.
Introducción a la Metalurgia Física.
Mc. Graw-Hill
1977
- 19.- Willard, H. Merrit, L.Jr. Dean, J.
Métodos Instrumentales de Análisis.
6a. Impresión
CESCA
1974
- 20.- Walter Slavin
Atomic Absorption Spectroscopy