



**Organización  
Panamericana  
de la Salud**

*Oficina Regional de la*  
**Organización Mundial de la Salud**  
**ÁREA DE DESARROLLO SOSTENIBLE Y**  
**SALUD AMBIENTAL**

## **GUÍA PARA LA CALIBRACIÓN Y MANTENIMIENTO DE EQUIPOS DE LABORATORIOS DE AGUA Y SANEAMIENTO**

Elaborado por:

María Luisa Castro de Esparza

Consultora:

Leonor Carmen Méndez Quincho

Agosto del 2011

Se agradece la colaboración de:  
Guido Canales  
Vilma Mori  
Juan Miyamoto  
Julia Gonzales

Las publicaciones de la Organización Panamericana de la Salud están acogidas a la protección prevista por las disposiciones sobre reproducción de originales del Protocolo 2 de la Convención Universal sobre Derecho de Autor: Reservados todos los derechos.

Las denominaciones empleadas en esta publicación y la forma en que aparecen presentados los datos que contiene no implican, por parte de la Secretaría de la Organización Panamericana de la Salud, juicio alguno sobre la condición jurídica de países, territorios, ciudades o zonas, o de sus autoridades, ni respecto del trazado de sus fronteras o límites.

La mención de determinadas sociedades mercantiles o de nombres comerciales de ciertos productos no implica que la Organización Panamericana de la Salud apruebe o recomiende con preferencia a otros análogos. Salvo error u omisión, las denominaciones de productos patentados llevan en las publicaciones de la OPS letra inicial mayúscula.

## Contenido

1. Introducción .....	1
2. Balanzas .....	2
2.1 Introducción .....	2
2.2 Consideraciones generales .....	2
2.3 Instrumentos .....	2
2.3.1 Balanzas de dos platillos .....	4
2.3.2 Balanza de un solo platillo .....	5
2.3.3 Operación de la balanza analítica de un platillo .....	5
2.3.4 Balanza para trabajos analíticos especiales.....	5
2.4 Calibración .....	6
2.4.1 Detección de fallas en la medición del peso .....	8
2.5 Mantenimiento.....	9
2.6 Bibliografía .....	9
3. Medidores de pH.....	11
3.1 Introducción .....	11
3.2 Consideraciones generales .....	11
3.2.1 Medición potenciométrica del pH .....	12
3.3 Instrumentos .....	12
3.3.1 Electrodo de vidrio .....	13
3.3.2 Electrodo de referencia.....	14
3.4 Calibración .....	15
3.4.1 Reactivos: soluciones amortiguadoras .....	15
3.4.2 Procedimiento de calibración del medidor de pH .....	20
3.4.3 Detección de problemas en la medición del pH .....	21
3.5 Mantenimiento.....	22
3.5.1 Técnicas de limpieza del electrodo de vidrio .....	23
3.3.2 Técnicas de limpieza del electrodo de referencia.....	24
3.6 Bibliografía .....	24
4. Potencial redox .....	25
4.1 Introducción .....	25
4.2 Consideraciones generales.....	25
4.3 Instrumentos .....	26
4.3.1 Operación .....	27
4.4 Calibración .....	31
4.4.1 Verificación del funcionamiento del electrodo .....	31
4.5 Mantenimiento.....	31
4.5.1 Limpieza .....	31
4.5.2 Cambio de la solución de llenado .....	32
4.5.3 Almacenamiento .....	32
4.6 Bibliografía .....	32
5. Medidores de turbiedad.....	33
5.1 Introducción .....	33

5.2	Consideraciones generales .....	33
5.3	Instrumentos .....	33
5.3.1	Turbidímetro .....	33
5.3.2	Nefelómetro .....	34
5.3.3	Turbidímetro de bujía Jackson .....	34
5.4	Calibración .....	36
5.4.1	Reactivos .....	36
5.4.2	Procedimiento de operación .....	37
5.4.3	Fuentes de error en las mediciones de turbiedad.....	37
5.5	Mantenimiento.....	37
5.5.1	Limpieza de lentes .....	38
5.5.2	Reemplazo de la lámpara.....	38
5.5.3	Reemplazo del tubo fotomultiplicador.....	38
5.6	Bibliografía .....	38
6.	Medidores de conductividad.....	39
6.1	Introducción .....	39
6.2	Consideraciones generales .....	39
6.3	Instrumentos .....	40
6.3.1	Celda de conductancia .....	41
6.4	Calibración .....	42
6.4.1	Reactivos .....	42
6.4.2	Soluciones de referencia – soluciones estándar e cloruro de potasio .....	43
6.4.3	Determinación de la constante de celda.....	43
6.4.4	Procedimiento de la medición .....	44
6.5	Mantenimiento.....	45
6.5.1	Limpieza de la celda.....	45
6.5.2	Platinizado de los electrodos.....	45
6.6	Bibliografía .....	46
7.	Medidores de oxígeno disuelto.....	47
7.1	Introducción .....	47
7.2	Consideraciones generales .....	47
7.3	Instrumentos .....	49
7.3.1	Celda tipo polarográfica .....	49
7.3.2	Celda tipo galvánica .....	49
7.3.3	Electrodo.....	50
7.3.4	Dispositivo de agitación de la muestra .....	50
7.4	Calibración .....	51
7.4.1	Consideraciones teóricas para calibración del electrodo de membrana .....	54
7.4.2	Detección de problemas en la medición de OD.....	56
7.5	Mantenimiento.....	58
7.5.1	Reemplazo de la membrana .....	58
7.5.2	Cátodos.....	59
7.5.3	Almacenamiento del sensor .....	60
7.6	Bibliografía .....	61

8. Espectrofotómetros UV .....	62
8.1 Introducción .....	62
8.2 Consideraciones generales .....	62
8.3 Instrumentos .....	63
8.3.1 Fuente de energía radiante .....	63
8.3.2 Monocromador .....	64
8.3.3 Compartimiento de muestra .....	66
8.3.4 Detectores.....	66
8.4 Calibración .....	66
8.4.1 Preparación de curvas estándar.....	67
8.4.2 Testigos en análisis espectrofotométricos.....	67
8.4.3 Fuentes de error en las mediciones espectrofotométricas .....	68
8.5 Mantenimiento.....	73
8.5.1 Calibración de la longitud de onda .....	73
8.5.2 Calibración fotométrica.....	74
8.5.3 Ancho de banda espectral.....	75
8.5.4 Celdas de absorción.....	75
8.6 Bibliografía .....	76
9. Espectrofotómetros de absorción atómica .....	77
9.1 Introducción .....	77
9.2 Consideraciones generales .....	77
9.3 Instrumentos .....	81
9.4 Calibración .....	86
9.4.1 Parámetros de optimización de la lectura de la muestra .....	88
9.4.2 Técnicas es espectroscopia de absorción atómica .....	89
9.4.3 Consideraciones adicionales.....	90
9.5 Mantenimiento.....	91
9.6 Bibliografía .....	92
10 Estufa.....	94
10.1 Introducción .....	94
10.2 Consideraciones generales .....	94
10.3 Instrumentos .....	94
10.3.1 Partes de una estufa .....	94
10.3.2 Circulación de aire.....	95
10.3.3 Curva de operación .....	96
10.3.4 Precauciones en la operación .....	96
10.3.5 Especificaciones .....	96
10.3.6 Usos.....	96
10.4 Calibración .....	97
10.5 Mantenimiento.....	98
10.6 Bibliografía .....	98
11 Mufra.....	99
11.1 Introducción .....	99
11.2 Consideraciones generales .....	99
11.3 Instrumentos .....	99

11.3.1	Soporte para el alambre de los elementos .....	99
11.3.2	Aislamiento para disminuir las pérdidas de calor .....	99
11.3.3	El Control manual de temperatura.....	100
11.3.4	Control automático .....	100
11.3.5	Precisión del termopar .....	100
11.4	Calibración .....	101
11.5	Mantenimiento.....	101
11.6	Bibliografía .....	101
12	Medidores de iones específicos .....	102
12.1	Introducción .....	102
12.2	Consideraciones generales .....	102
12.3	Instrumentos .....	102
12.3.1	Medidores de iones específicos .....	102
12.3.2	Electrodos selectivos.....	103
12.4	Calibración .....	105
12.4.1	Medidores de iones específicos analógicos .....	105
12.4.2	Equipos de lectura digital .....	105
12.5	Mantenimiento.....	105
12.5.1	Detección de fallas .....	109
12.6	Bibliografía .....	110

## 1. Introducción

Esta guía ha sido desarrollada con el fin de apoyar al personal que labora en los laboratorios de agua y saneamiento, en la comprensión de los requerimientos técnicos relacionados con la instalación, calibración, uso y mantenimiento de un grupo de equipos que resultan de gran importancia para la realización de las actividades de análisis de agua y aguas residuales.

No se pretende que los lineamientos incluidos en este manual conviertan a quien lo consulta en un experto capaz de solucionar cualquier problema que pueda presentarse en el equipamiento del laboratorio. El desarrollo alcanzado a nivel tecnológico y científico ha incorporado en los equipos infinidad de funciones y modos particulares de operación, que necesariamente conllevan a implementar programas que permitan aportar los recursos para mantener dicho equipamiento en las mejores condiciones de operación.

Por la diversidad de orígenes, marcas y modelos, solo es posible presentar unas recomendaciones generales, dado que las particulares se encuentran desarrolladas en los manuales de uso, mantenimiento e instalación elaborados por los fabricantes y que deben ser solicitados y exigidos en los procesos de adquisición por las dependencias y profesionales que tienen bajo su responsabilidad la incorporación y la adquisición de equipos en las diversas instituciones.

En su desarrollo, la guía ha tomado en cuenta los siguientes aspectos:

1. Cada grupo de equipo incluido en la guía ha sido desarrollada en un capítulo, de acuerdo con el nombre que los identifica.
2. Los ítems desarrollados para cada equipo son: Introducción, consideraciones generales, instrumentos, calibración, mantenimiento y bibliografía.
3. Abarca 11 tipos de equipo que han sido seleccionadas, tratando de cubrir aquellas de mayor uso en laboratorios de baja o media complejidad técnica.
4. Busca apoyar a los responsables de la gestión técnica en la implementación de los programas de mantenimiento y de gestión de calidad de los laboratorios de agua y saneamiento.
5. Cada equipo ha sido identificado con el nombre más común con el que se lo conoce.
6. Se han introducido fotografías o ilustraciones o una combinación de ambas para identificar, sin lugar a equivocaciones, el tipo de equipo que se está considerando.
7. Dadas las diferencias en complejidad técnica según las marcas y modelos existentes, cada tema ha desarrollado equipos básicos, pero también incluye tecnología de desarrollo reciente.
8. Contiene una descripción básica de los principios con los que operan los distintos equipos. En consecuencia, hay explicaciones basadas en principios o leyes físicas y/o químicas que el lector interesado puede o debería profundizar por su cuenta.

La presente guía ha sido promovida y desarrollada por el asesor en Aseguramiento de Calidad y Servicios Analíticos del Área de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente de la Organización Panamericana de la Salud, para apoyar los programas de mejoramiento de la calidad que promueve en los laboratorios de la Región.



## 2. Balanzas

### 2.1 Introducción

La balanza analítica se puede considerar el instrumento primordial del análisis, su cuidado y adecuado uso establecerá el primer criterio de calidad analítica de un laboratorio.

Su importancia es tal que ningún laboratorio de análisis puede prescindir de su uso, ya sea para medir patrones, reactivos, calibrar otros instrumentos, etc.

### 2.2 Consideraciones generales

Es importante saber que todas las balanzas se basan en la comparación del peso de dos objetos; uno patrón y el otro la muestra.

El patrón que se usa normalmente es el gramo, que es la medida internacional de peso. Según sea necesario, se comparan unidades mayores (kg, t) o menores (mg,  $\mu\text{g}$ ) de esta medida para llegar a la precisión requerida en cada caso.

La comparación de pesos se realiza a través de un instrumento mecánico (en las balanzas modernas se utiliza un mecanismo mecánico-eléctrico) que se conoce como palanca de primera clase.

### 2.3 Instrumentos

Existen diferentes tipos de instrumentos o equipos que son empleados para medir el peso.

#### 2.3.1 Balanzas de dos platillos

Esta es esencialmente una palanca de primera clase cuyos brazos tienen la misma longitud (ver figura 2.1). Supongamos que se coloca un cuerpo de masa  $M$ , en el platillo izquierdo de la balanza. Para obtener el peso del cuerpo  $M$ , se colocan pesas en el platillo de la derecha, hasta que el fiel  $P$  retorna a su posición original. Se establece el equilibrio y por el principio de los momentos se cumple la siguiente relación:

$$F_1 L_1 = F_2 L_2$$

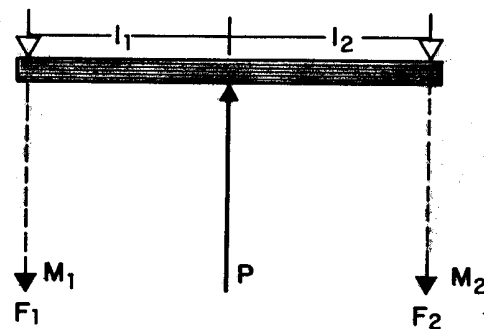


Figura 2.1: Balanzas de dos platillos



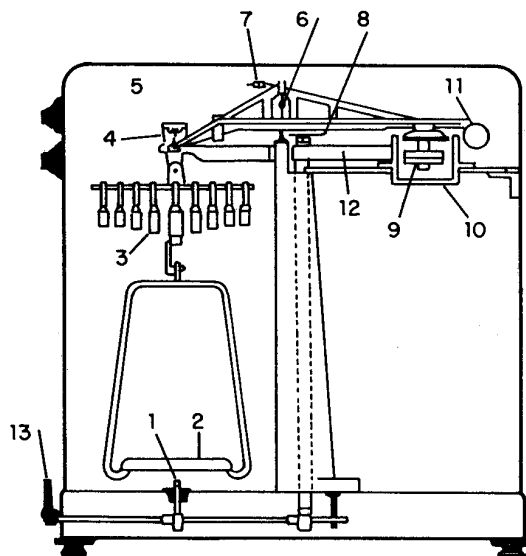
Donde:

A	=	Placa de ágata perfectamente pulida	$S_1$ y $S_2$	=	Tornillos
B	=	Cruz metálica	$PS_1$ y $PS_2$	=	Soportes de los platillos
C	=	Pilar central o columna	V	=	Botón que libera los platillos
K	=	Cuchilla prismática de ágata	R	=	Jinetillo
$K_1$ y $K_2$	=	Cuchillas terminales	RR	=	Varilla que moviliza al jinetillo
$St_1$ y $St_2$	=	Estribos	RH	=	Gancho para elevar al jinetillo
$P_1$ y $P_2$	=	Platillos	G	=	Masa movable
N	=	Fiel	$J_1$ y $J_2$	=	Tornillos reguladores de la cruz
S	=	Escala	$LS_1$ y $LS_2$	=	Tornillos de nivelación
BR	=	Barra de arresto			
U	=	Perilla estriada			

**Figura 2.2: Partes esenciales de la balanza analítica de brazos iguales**

### 2.3.2 Balanza de un solo platillo

Es un tipo de balanza analítica en la cual un platillo y un conjunto especial de pesas (por lo general de acero inoxidable de densidad 7,76) ubicados sobre el brazo (ver figura 2.3), son balanceados por un peso fijo en el otro. Los brazos no son iguales y sólo se usan dos cuchillas. La pesada se hace quitando pesas hasta restaurar el equilibrio por medio de un mecanismo que opera mediante perillas. Una escala óptica permite hacer pesadas de 0,1 g con aproximación de 0,1 mg. Se usa amortiguación por aire. Por otra parte, las balanzas de este tipo pueden ser más sensibles a los cambios de temperatura que las de brazos iguales y a leves flexiones de la mesa de la balanza.



1. Freno de platillo
2. Platillo
3. Pesas
4. Cuchilla terminal (zafiro)
5. Estribo
6. Pesa movable para ajuste de sensibilidad
7. Pesa movable para ajuste inicial del punto cero
8. Cuchilla principal (zafiro)
9. Contrapeso
10. Amortiguador
11. Escala óptica grabada
12. Sistema de arresto
13. Perilla de arresto

**Figura 2.3: Partes Esenciales de una Balanza de un Platillo Mettler del Tipo de Sustitución**

### **2.3.3 Operación de la balanza analítica de un platillo**

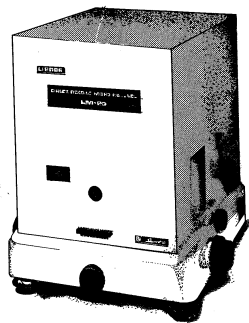
La forma de comprobar el ajuste de tensión e instalación de la balanza es como sigue:

- Antes de ponerla en funcionamiento por primera vez, hay que ajustar la balanza o la tensión de alimentación a la cual va enchufada (voltaje).
- Toda balanza lleva impresa de fábrica una etiqueta donde se indica el voltaje al cual trabaja, si este no coincide con la tensión de la red es necesario utilizar un transformador de voltaje.
- Elegir para la balanza un lugar apropiado. Se debe colocar sobre una base firme, sin vibraciones, sin variaciones excesivas de temperatura, evitar los rayos solares directos y las corrientes de aire. El tomacorriente debe estar lo más cerca posible a la balanza.
- Una vez montado el platillo en el interior de la cámara de pesada, con los tornillos niveladores (soportes de la balanza), se ajusta la burbuja de aire del nivel hacia el centro de la marca circular. Cada vez que se cambie de lugar a la balanza se debe volver a nivelar.
- Antes de realizar cualquier pesada, se debe ajustar el cero en la balanza. Los últimos modelos de balanzas analíticas tienen un ajuste de cero automático pulsando una tecla de mando, los modelos convencionales se ajustan por medio de manijas y/o botones.
- Las balanzas analíticas tienen un sistema de prepesada donde se estima el peso del objeto con la finalidad de colocar en el visor el peso aproximado de lo que se está pesando, inmediatamente se realiza la pesada real (generalmente moviendo el botón en sentido contrario al que se hizo en la prepesada).

### **2.3.4 Balanza para trabajos analíticos especiales**

Para pesar pequeñas cantidades de metales preciosos obtenidos en análisis, se utiliza la balanza de ensayo. Esta balanza es más pequeña y liviana que las balanzas analíticas comunes y tiene una capacidad mucho menos pero es sensible al 0,005 y 0,01 mg (ver figura 2.4).

En análisis microquímico se emplea una balanza que tiene una sensibilidad de 0,001 mg y una capacidad de 20 g. La microbalanza común se construye del mismo modo que la balanza analítica macro, siendo la única diferencia esencial el tamaño y peso de las partes. Una balanza semimicro tiene una sensibilidad de 0,01 mg y una capacidad de 100 g.



**Figura 2.4: Balanza para microanálisis con capacidad de lectura de 0,001 mg**

Las pesadas hasta menos de 1  $\mu\text{g}$  se hacen con una ultramicrobalanza en la cual una fibra de cuarzo horizontal toma el lugar de la cuchilla central. Un sobrepeso sobre uno de los extremos tuerce la fibra y se debe aplicar un momento de torsión que es leído en un dial calibrado, este valor corresponde al peso. La capacidad (peso de tara) de una ultramicrobalanza es pequeña, pero la sensibilidad puede ser muy alta. Por ejemplo una ultramicrobalanza comercial, con una capacidad de 2,5 g tiene una sensibilidad (y precisión) de 0,1  $\mu\text{g}$  y pueden leerse pesos de hasta 2 mg sobre una escala óptica.

La alta sensibilidad de este tipo de balanza se basa en el material de fabricación, así el haz de luz está dado por metal de titanio, el borde de la cuchilla es de rubí y la conexión del platillo es de zafiro.

El valor de lo pesado se lee sobre un indicador digital y una proyección de escala. Un sistema de aislamiento de calor mantiene al platillo fuera de la temperatura del cuerpo del operador, lo que asegura una excelente estabilidad.

## **2. 4 Calibración**

La balanza debe ser exacta para que se cumpla esta condición, la cruz debe mantener su posición original de equilibrio cuando se colocan masas iguales en los platillos y da pesadas constantes (balanza de brazos iguales).

Por otro lado, si la comparación entre la muestra y las pesas se hace sobre el mismo brazo del ástil (balanza de un solo brazo), no hay posibilidad de que ocurra error de palanca, porque este único brazo de la balanza quedará siempre igual así mismo, a pesar de cualquier variación de longitud. El equilibrio de este brazo se establece manteniendo un correspondiente contrapeso en el otro extremo.

El error del brazo de palanca se halla de la siguiente manera:

- a. Coloque la balanza sin carga a cero.
- b. Cárguese los dos platos de la balanza con dos pesas de la misma denominación, por ejemplo 10 g. Tómesese nota de la primera lectura.
- c. Inviértase las pesas. Anótese la segunda lectura.

- d. Calcúlese, observando los signos + y -:

$$\text{Error del brazo de palanca} = \frac{\text{primera lectura} + \text{segunda lectura}}{2}$$

$$\Delta h = \frac{\pm X_1 + (\pm X_2)}{2}$$

En el caso de balanzas de sustitución (un solo brazo) en que las muestras y las pesas se comparan sobre el mismo brazo del astil, no es aplicable este método.

- La balanza debe ser estable. No debe haber dispersión muy significativa de las lecturas de un mismo objeto. La dispersión de las lecturas depende de los factores de fricción del sistema móvil de la balanza.

La precisión es el grado de coincidencia de las lecturas efectuadas en una misma balanza por cualquier número de pesadas sucesivas de la misma cantidad de sustancias.

El valor numérico de la precisión equivale a la desviación estándar de las pesadas.

La desviación estándar se determina de la siguiente manera:

- Ponga la balanza sin carga a cero.
- Cargue la balanza a mitad de su capacidad. Recuerde la lectura.
- Frene la balanza y saque la carga.
- Anote los eventuales cambios del punto cero, pero no se vuelva a colocar a cero.
- Vuelva a cargar la balanza de acuerdo con el punto b. Tome nota de la lectura, tomando en consideración el posible cambio del cero.
- Repita los puntos c, d y e por lo menos 40 veces.
- Calcule el promedio aritmético de todas las lecturas.
- Establezca la diferencia entre cada lectura individual y el promedio calculado.
- Eleve al cuadrado y sume entre sí todas las diferencias.
- Divídase la suma de las diferencias al cuadrado, por el número de pesadas menos uno.
- La raíz cuadrada de este resultado es la desviación estándar.

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^z X^2}{z-1}}$$

La balanza debe ser sensible. La sensibilidad de una balanza depende de su carga, pero la sensibilidad de cualquier balanza puede ser aumentada a voluntad, por cualquier carga. Una carga variable lleva a cambios de sensibilidad de una balanza e introduce un error de sensibilidad en los resultados.

Forma de hallar el error de sensibilidad:

- a. Póngase la balanza sin carga a cero.
- b. Cárguese un plato de la balanza con un peso suficiente para que se obtenga una lectura dentro del cuatro superior de la escala. Tómese nota de la lectura.
- c. Remuévase el peso diferencial.
- d. Cargue cada plato de la balanza con, por ejemplo 10 g. Si es necesario vuelva a ajustar el cero para corregir el error de palanca y las diferencias de calibración.
- e. Ponga el peso de prueba diferencial (según el punto b) en el mismo plato de la balanza que se cargó anteriormente.
- f. Cualquier cambio en la lectura de la escala que se observe ahora, corresponde al error de sensibilidad.

$$\Delta e = X_2 - X_1$$

*Calibración con una pesa patrón*

- Coloque un peso patrón sobre el platillo de medición y accione el mecanismo de pesada.
- Lleve la balanza al equilibrio y lea el resultado en las unidades indicadas.
- Si la lectura es idéntica al patrón pesado, la balanza se encuentra calibrada.
- En el caso contrario disponga el mantenimiento de la balanza.
- Se recomienda calibrar la balanza con dos pesas patrón que estén dentro del rango de medición de las muestras para poder corregir la pesada.

#### **2.4.1 Detección de fallas en la medición del peso**

Los errores de pesada pueden ser:

- Debido a la balanza y las pesas:

**Inherentes:** Aquí están incluidas las fuentes de error tales como mecanismo de arresto defectuoso e imperfecciones de las cuchillas y su planos de apoyo, que pueden conducir a

variaciones significativas del punto cero; desigualdad de los brazos, y otros errores mecánicos (tales como irregularidades en el espaciado de las subdivisiones). La inexactitud de las pesas sería una fuente seria de error salvo que se calibren. Los jinetillos y cadenas también requieren calibración al igual que las escalas de lectura directa.

**Del medio ambiente:** Los cambios de temperatura, especialmente aquéllos que producen calentamiento desigual de la cruz, producen corrimientos del punto cero. La desviación debida a cambios graduales de la temperatura de la habitación es probable que no cause problemas en las pesadas macro (pueden ser serios en pesadas micro) donde un error de 0,1 mg generalmente no es muy perjudicial. Sin embargo, el punto cero debe determinarse todas las veces que se haga una pesada.

Si la balanza no ha sido usada durante algún tiempo (de un día para otro) es conveniente algunas veces bajar y subir la cruz para igualar cualquier tensión que hubiera podido crearse por cambios de temperatura.

Las vibraciones por encima de un mínimo pueden hacer difíciles las pesadas exactas. La acumulación de polvo sobre los apoyos de la balanza puede crear un comportamiento errático.

- Debido a cambios en las condiciones del recipiente que se pesa, la sustancia pesada o la atmósfera.
- Debido al analista. Algunos errores de pesada son en definitiva atribuibles al analista y resultan de la falta de cuidado y experiencia, por ejemplo, equivocaciones en las lecturas de la escala o al registrar las pesas, falta de cuidado para evitar el paralaje, estimación pobre de las décimas de división, etc. Por ejemplo, las condiciones ambientales desfavorables pueden ser mejoradas, a veces por aquél.

## 2.5 Mantenimiento

La balanza debe colocarse en un local adecuado, en una habitación separada del laboratorio para protegerla de los vapores. La balanza no debe estar cerca de una ventana o un radiador. Debe colocarse sobre una base firme para protegerla de las vibraciones tanto como sea posible. El instrumento no debe exponerse a la luz directa del sol ni a las corrientes de aire. La balanza debe mantenerse a nivel y estar provista de energía estable.

Cuando no se usa, la cruz debe estar levantada y los soportes de los platillos deben estar altos para evitar daños a las cuchillas y sus planos de apoyo. La ventana de la balanza debe mantenerse cerrada. No deben dejarse objetos ni pesas sobre los platillos.

La cruz debe estar levantada y los platillos frenados antes de colocar cualquier objeto sobre estos últimos. El punto cero debe determinarse antes de cada pesada a menos que la pesada se haga por diferencia en el momento. Se controla el equilibrio, primero debe bajarse lentamente la cruz y luego liberar los platillos. Antes de quitar cualquier objeto o pesa de los platillos, estos últimos deben frenarse elevando los soportes de los mismos cuando el fiel esté cerca del centro de la escala y elevando luego la cruz. Las pesas fraccionarias pueden agregarse a los platillos cuando la cruz está libre, siempre que los platillos estén sujetos. Deben frenarse los platillos antes de mover el jinetillo.



Todas las sustancias deben pesarse en algún recipiente para evitar el ataque de los platillos. Los recipientes adecuados para pesar son: pesa filtros, vidrio de reloj, crisoles y en casos especiales, pequeños frascos Erlenmeyer. Deben tomarse precauciones especiales con líquidos corrosivos y sólidos volátiles, los que deben pesarse en recipientes herméticamente cerrados.

Los objetos que se van a pesar deben tener la temperatura de la balanza. La balanza no debe sobrecargarse nunca. Averiguar cuál es la carga máxima de la balanza que se usa.

La balanza debe mantenerse limpia. Pudiera suceder que alguna sustancia cayera sobre los platillos o sobre el piso de la caja, debe limpiarse inmediatamente. Los platillos deben cepillarse levemente con un pincel de pelo o camello de vez en cuando para eliminar el polvo que se pudiera haber depositado. No deben usarse líquidos para limpiar los platillos.

Uso de las pesas. Las pesas deben manejarse sólo con pinzas de punta de hueso o plástico. Al equilibrar un objeto deben probarse primero las pesas grandes y luego agregar las más pequeñas en forma sistemática. Siempre se usa el menor número posible de pesas; por ejemplo: se usa la pesa de 2 g preferentemente a 2 de 1 g.

Debe tenerse gran cuidado para evitar caídas de las pesas. El resultado de la pesada debe anotarse inmediatamente en un cuaderno. Si pareciera haber alguna falla o error con la balanza o si se debe hacer algún ajuste, es conveniente llamar al técnico especialista, en previsión se recomienda programar su mantenimiento.

## **2.6 Bibliografía**

Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Mehan, E.J. Análisis químicos cuantitativos. 4ta. Ed., 1969.

Editorial Nigar, Buenos Aires (AR).

Catálogo de balanzas Shimadzu.

Catálogo de balanzas Mettler.

Catálogo de balanzas Sartorius.

### 3. Medidores de pH

#### 3.1 Introducción

pH es un término usado para expresar el grado de acidez o alcalinidad de una solución y constituye un parámetro de interés en la caracterización de un cuerpo de agua, su variación indica las alteraciones producidas en el mismo por agentes extraños.

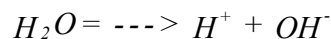
Su medida es importante en el tratamiento del agua de consumo humano (control de agua cruda y los procesos de coagulación, desinfección, ablandamiento y de su capacidad de corrosión en la red) en caracterización de aguas residuales y en el tratamiento químico y biológico de desechos industriales y domésticos.

En general, en la validación de datos de muestras de agua de diferente procedencia, se debe considerar la relación que existe entre pH, acidez y alcalinidad. También es importante en el equilibrio químico de otros compuestos.

#### 3.2 Consideraciones generales

Para interpretar los resultados de la medida del pH, se debe conocer su significado y una estimación de su valor en términos de acidez o basicidad. Según esto, el pH se define como el valor inverso del logaritmo natural de la concentración de iones hidrógeno expresado en moles por litro.  $\text{pH} \rightarrow = \log [H^+]$ , donde el término  $[H^+]$  significa concentración molar del ión hidrógeno.

Como es conocido, el agua se disocia débilmente en iones  $H^+$  y  $OH^-$  de acuerdo con la ecuación



y cuando se alcanza el equilibrio

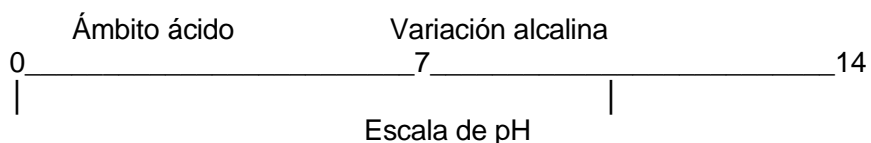
$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

El valor de  $[H_2O]$  es tan grande, en comparación con los iones disociados, que se puede considerar un valor constante (w), reduciéndose la ecuación anterior a  $[H^+][OH^-] = K_w$ .

Según demostración experimental  $K_w$  a 25 °C es igual a  $1/10^{14}$  ó  $10^{-14}$ . Por ello, el agua pura, a esta temperatura, tiene concentraciones de iones hidrógeno e hidróxilo igual a  $1.0 \times 10^{-7}$  M.

En una solución en equilibrio  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ , si el  $[H^+]$  se incrementa, el  $[OH^-]$  debe disminuir. Por ejemplo, si la  $[H^+]$  se incrementa a  $10^{-4}$ , entonces  $[OH^-]$  debe disminuir a  $10^{-10}$ . El pH, en este caso, será 4.

Cuando existe un exceso de  $[H^+]$  la solución tiene un pH bajo 7 y se dice que es ácida, valores de pH sobre 7 indican un exceso de  $OH^-$  o una condición alcalina.



La concentración de  $[OH^-]$  ó  $[H^+]$  no puede reducirse a cero, a pesar de la acidez o alcalinidad extremas que tenga. Cuando los valores del pH se alejen de 7, la acidez o alcalinidad se incrementan. Los incrementos de pH no tienen una relación aritmética sino exponencial. Esto es, una solución con pH de 5 es 10 veces más ácida que una de pH 6; y una con pH 4 es 100 veces más ácida que una de pH 6.

### 3.2.1 Medición potenciométrica del pH

El principio en que se basa la medición potenciométrica del pH es el de medida de la actividad en un electrodo estándar de hidrógeno, por medio de un potenciometro, usando un electrodo de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste de un electrodo de platino a través del cual se genera gas hidrógeno a una presión de 101 Kpa. Debido a la dificultad de su uso, generalmente se usa un electrodo de vidrio combinado con uno de calomel de referencia. En el electrodo de vidrio un cambio de 1 unidad de pH a 25°C produce un cambio de 59,1 milivoltios.

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln aH = E_o + \frac{2,3 ORT}{nF} (pH)$$

### 3.3 Instrumentos

Los componentes principales de un medidor de pH son: un electrodo sensor, un electrodo de referencia, ambos conectados a un voltímetro de alta impedancia capaz de registrar el voltaje (fuerza electromotriz) de los electrodos de alta resistencia. El circuito se completa cuando los electrodos se sumergen en la solución problema. En la figura 3.1 se muestra un diagrama esquemático del circuito de un medidor de pH.

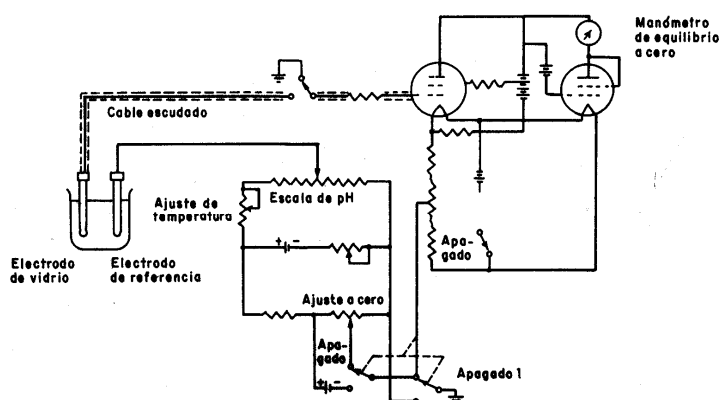
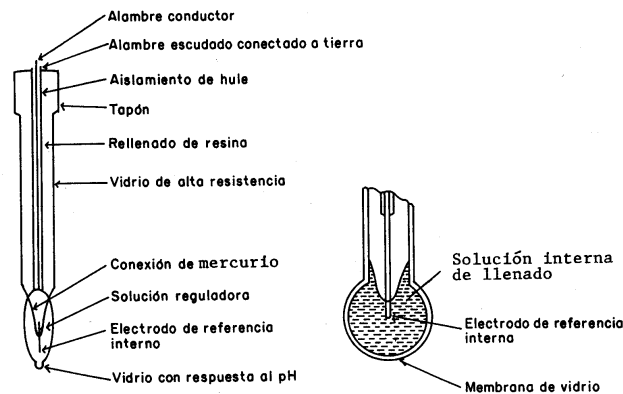


Figura 3.1: Diagrama esquemático del circuito de un medidor de pH modelo G de Beckman, que corresponde a un circuito amplificador de equilibrio a cero

### 3.3.1 Electrodo de vidrio

El electrodo tiene un bulbo sensible de un vidrio especial que contiene una concentración fija de ácido clorhídrico o una solución de cloruro que está en contacto con un electrodo de referencia interno (ver figura 3.2).

Cuando el electrodo de vidrio se usa por primera vez, éste se debe dejar en agua destilada por uno o dos días para que, sobre la superficie del bulbo, se forme una capa gelatinosa que actúa como una membrana de intercambio de iones. Cuando el electrodo se sumerge en la solución, el vidrio sensible (red de silicato) absorbe agua, hidratando los iones del metal alcalino. Entonces, algunos de los iones hidrógeno de la solución penetran en la capa superficial y los iones sodio se liberan permitiendo que los protones hidratados crucen el límite de la doble capa de iones más fácilmente que cualquier otro ión negativo, de tal modo que se desarrolla sobre la interfase vidrio-solución una diferencia de potencial de actividad del ión hidrógeno en solución.



**Figura 3.2: Construcción de un electrodo con respuesta al pH a Base de otro de membrana de vidrio**

#### *Interferencias*

La medición de pH usando un electrodo de vidrio tiene poca interferencia debido al calor, turbidez, coloides, cloro libre, oxidantes, reductores y altos contenidos salinos, excepto el error por sodio a valores altos de pH. El error que introduce las altas concentraciones del ión sodio en la medición de pH superiores a 10, puede reducirse con el uso de electrodos de bajo error por sodio. Sin embargo, cuando se emplea el electrodo de vidrio de uso común, es posible hacer correcciones por el error del sodio consultando gráficas proporcionadas por los fabricantes para cada tipo particular de electrodo.

La temperatura tiene dos efectos importantes en las mediciones de pH: hace que varíe el potencial del electrodo y altera el nivel de ionización de la muestra. El primer efecto se puede compensar mediante un ajuste por el cambio de pendiente con la temperatura, con dispositivos que tienen los mejores aparatos comerciales. El segundo efecto es inherente a la muestra.

### 3.3.2 Electrodos de referencia

Estos electrodos consisten de una media celda de un potencial de electrodo constante y contiene los siguientes componentes (ver figura 3.3):

- La media celda interna de referencia que, por lo general, es de plata/cloruro de plata o calomel.
- El electrólito del puente salino.
- Un pequeño canal en la punta del electrodo a través del cual fluye muy lentamente el electrólito del puente salino y establece el contacto con los otros componentes de la celda electroquímica.

La conexión entre un electrodo de referencia y un electrodo indicador separados se hace por medio de una unión que permite el pase de los iones, pero impide que las soluciones se mezclen. Se han diseñado diversos tipos de uniones electrolíticas y que pueden ser: un tapón de vidrio esmerilado o una manga cónica, una mecha de fibra de asbesto sellado en el vidrio, un puente de agar hecho conductor por medio de un electrólito, un tapón de vidrio poroso, una unión doble de remache de vidrio y una unión de flujo a base de un anillo de paladio o un tubo capilar.

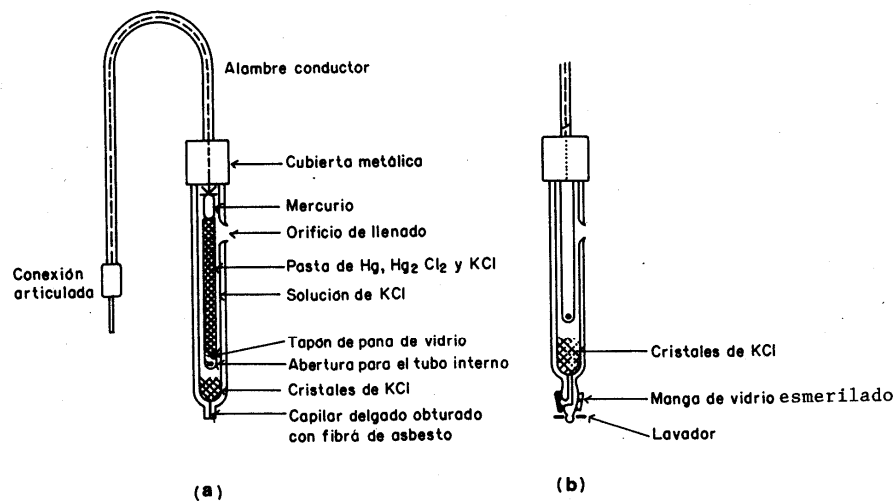


Figura 3.3: Electrodos de Calomel: (a) Tipo Fibra y (b) Tipo Manga

#### a) Electrodo de calomel

Los electrodos de calomel consisten de: un elemento no atacable tal como el platino, en contacto con el mercurio/ cloruro de mercurio (I) (calomel) y una solución neutra de cloruro de potasio de concentración conocida y saturada con calomel.

La media celda puede representarse por: Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Solución de KCl saturada con Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En la práctica se emplea electrodos de calomel cargados con solución de KCl 0.1 N, 1 N, 3,5

N, y 4,16 N (saturada). El electrodo cargado con solución saturada de KCl resulta el de uso más común. En trabajos de mayor exactitud se prefieren electrodos 0,1 N y 1,0 N, debido a que éstos rápidamente alcanzan sus potenciales de equilibrio y dependen menos de la temperatura que los del tipo saturado.

b) Electrodo de plata/cloruro de plata

Estos electrodos consisten de plata metálica (alambre, varilla o gasa) recubiertos con una capa de cloruro de plata sumergida en una solución de cloruro de concentración conocida que también está saturada con cloruro de plata. Convencionalmente, los electrodos sensores y de referencia operan en unidades separadas.

Sin embargo, a veces se combina el electrodo de vidrio y el de referencia con un sistema único común para facilidad de manipulación, mayor resistencia y medición de pequeños volúmenes de muestras.

En la figura 3.4 se muestra una combinación de electrodo indicador y de referencia construidos de vidrio en una sola unidad. El cilindro externo contiene el electrólito para el puente salino del electrodo de referencia y rodea al sistema usual de electrodo de vidrio, excepto en el bulbo sensible al pH.

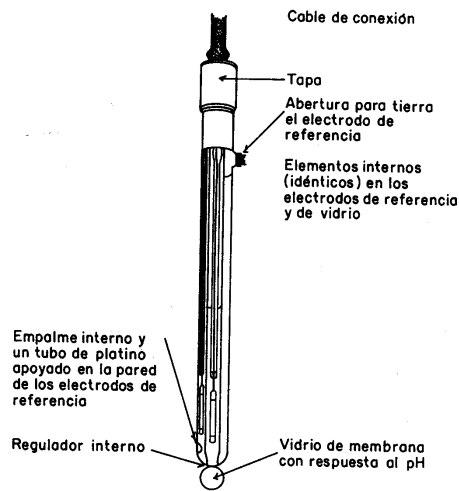
### 3.4 Calibración

#### 3.4.1 *Reactivos: soluciones amortiguadoras*

Estas soluciones son usadas para estandarizar el medidor de pH y también como patrones de pH conocido.

Precauciones para la preparación de las soluciones amortiguadoras patrones:

- a) Mínimo reactivos de grado ACS, pero en trabajos de mayor precisión se recomienda usar productos certificados del National Institute of Standards and Technology.



**Figura 3.4: Electrodo de combinación pH/referencia (Sargent - Welch)**

- b) Cuando se usen sales sólidas, verificar su disolución completa.
- c) Preparar las soluciones amortiguadoras, de acuerdo a las necesidades, para evitar su deterioro por formación de hongos.
- d) El agua destilada para preparar estas soluciones debe ser recién hervida y fría y tener una conductividad menor que 2 umhos/cm. Para verificar su calidad, tomar 50 mL (agregar una gota de solución saturada de KCl, la que se usa en el electrodo de referencia), si el pH de esta solución está entre 6,0 y 7,0 usarla para preparar las soluciones.
- e) Almacenar las soluciones amortiguadoras, de preferencia, en frascos de polietileno.
- f) Cuando el crecimiento de moho se hace visible en la solución amortiguadora, descartarla.
- g) Para las mediciones de rutina, usar las tabletas, polvos o soluciones concentradas de amortiguadores de calidad probada que se encuentran en el comercio, se disuelven en agua destilada y diluyen al volumen especificado por el fabricante que generalmente es 100 mL.

### ***Preparación de soluciones amortiguadoras patrones***

#### **Solución Amortiguadora Patrón, pH 6,86 a 25°C.**

Pesar 3,533 g de fosfato de sodio dibásico ( $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ ) y 3,387 g de fosfato de potasio monobásico ( $\text{K H}_2 \text{PO}_4$ ), ambos previamente secados entre 110 a 130°C durante dos horas; disolver ambos en 300 mL de agua destilada, transferir a un frasco volumétrico de 1000 mL y diluir a la marca con agua destilada.

### Solución amortiguadora patrón, pH 4,01 a 25°C.

Pesar 10,12 g de biftalato de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), disolver en 300 mL de agua destilada, transferir la solución a un frasco volumétrico de 1000 mL y diluir a la marca.

### Solución amortiguadora patrón, pH 9,18 a 25°C.

Pesar 3,80 g de borato de sodio decahidratado (llamado también bórax) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), disolver en 300 mL de agua destilada, transferir la solución en un frasco volumétrico de 1000 mL y diluir a la marca.

El Cuadro 3.1 muestra la variación de los valores del pH de soluciones amortiguadoras patrón con la temperatura.

**Cuadro 3.1: Valores de pH de las soluciones amortiguadoras patrón**

Temperatura °C	Valores de pH de las soluciones amortiguadoras patrón		
	0,05 M ftalato ácido de potasio	0,025 M fosfato de potasio monobásico + 0,025 M fosfato de sodio dibásico	0,01 M tetraborato de sodio
0	4,00	6,98	9,46
5	4,00	6,95	9,40
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18
30	4,01	6,85	9,14
35	4,02	6,84	9,10
40	4,03	6,84	9,07
45	4,05	6,83	9,04
50	4,06	6,83	9,01
55	4,07	6,83	8,98
60	4,09	6,84	8,96
70	4,12	6,85	8,92
80	4,16	6,86	8,88
90	4,20	6,88	8,85
95	4,23	6,89	8,83

Cuando en los trabajos en el laboratorio se requiera de otras soluciones amortiguadoras de diferentes valores de pH, se pueden preparar a partir de las siguientes soluciones amortiguadoras. En el cuadro 3.2 se dan los volúmenes que deben tomarse de cada solución para un valor de pH en particular.

Orden de soluciones amortiguadoras:

- Ácido cítrico 0,1M: Pesar 21,008 g de ácido cítrico. Adicionar 200 mL de NaOH N/10, llevar a 1000 mL con agua destilada.



- Solución de fosfato de sodio anhidro dibásico M/15: Pesar 7,231 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y disolver en 1000 mL de agua destilada.
- Solución de fosfato de sodio dibásico hidratado: Pesar 23,865 g de sal ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) ó 11,876 g de  $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Disolver en 1000 mL de agua destilada.
- Solución de fosfato de potasio monobásico M/15: Pesar 9,078 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y llevar a un volumen final de 1000 mL con agua destilada.
- Solución de borato de sodio decahidratado (Borax) M/20. Pesar 19,1 g de sal ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) y diluir a 1000 mL con agua destilada.
- Solución de acetato de sodio 0,2M: Disolver 27,2 de acetato de sodio  $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- Ácido clorhídrico N/10: Tomar 9,7 mL de HCl p.a., 37% y llevar a un volumen de 1000 mL con agua destilada. Titular con solución de borax puro.

Titulación:

Pesar  $0,5 \pm 0,04$  g de borax puro decahidratado y colocar en un frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 50 ml de agua destilada y 2 gotas de anaranjado de metilo. Titular con el ácido a ser estandarizado hasta el punto de viraje del indicador. Realizar la titulación por triplicado.

Usar la siguiente ecuación para calcular la normalidad.

$$N_x = \frac{V_a \cdot N}{V_b}$$

$V_a$  = volumen de ácido

$N$  = normalidad del ácido

$V_b$  = volumen de hidróxido de sodio usado en la titulación

$$N = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot C}$$

$C$  = 190,71

$V$  = volumen de solución a titular

$g$  = g. de borax

- Ácido acético 0,2M: Diluir 12 mL de ácido acético glacial a 1000 mL con agua destilada. Titular con hidróxido de sodio, usar fenoltaleína como indicador.
- Hidróxido de sodio N/10: Pesar 4,2 g de  $\text{NaOH}$  p.a., disolver a 1000 mL con agua destilada. Titular con una solución de HCl N/10 usando anaranjado de metilo como indicador.

**Cuadro 3.2: Preparación de soluciones tampón temperatura, 20°C**

<b>pH</b>	<b>mL Ácido Cítrico 0,1 M</b>	<b>mL Fosfato de Sodio M/15</b>
3,8	12,90	7,10
4,0	12,29	7,70
4,2	11,72	8,28
4,4	11,18	8,82
4,6	10,65	9,35
4,8	10,14	9,86
5,0	9,70	10,30
5,2	9,28	10,72
5,4	8,85	11,15
<b>pH</b>	<b>mL Fosfato de Sodio dibásico M/15</b>	<b>mL Fosfato Potásico monobásico M/15</b>
5,0	0,95	99,05
5,2	1,80	98,20
5,4	3,00	97,00
5,6	4,90	95,10
5,8	7,90	92,10
6,0	12,10	87,90
6,2	18,40	81,60
6,4	26,40	73,60
6,5	37,20	62,80
6,8	49,20	50,80
6,9	55,20	44,80
7,0	61,20	38,80
7,2	72,60	27,40
7,4	81,80	18,20
7,6	88,50	11,50
7,8	93,60	6,40
8,0	96,90	3,10
<b>pH</b>	<b>mL Borax M/2</b>	<b>mL HCl N/10</b>
8,2	58,60	41,40
8,4	62,90	37,10
8,6	68,00	32,00
8,8	75,50	24,50
9,0	85,60	14,40
9,2	98,10	1,90
9,4	84,60	15,40
9,6	79,00	21,00
9,8	63,70	36,30
10,0	59,00	41,00
10,2	56,00	44,00
<b>pH</b>	<b>Acetato de Sodio 0,2 M (CH<sub>3</sub>COONa 0,2 M)</b>	<b>Acido Acético 0,2 M (CH<sub>3</sub>COOH 0,2 M)</b>
3,6	0,75	9,25
3,8	1,20	8,80
4,0	1,80	8,20
4,2	2,65	7,35
4,4	3,70	6,30
4,6	4,90	5,10
4,8	5,90	4,10

5,0	7,00	3,00
5,2	7,90	2,10
5,4	8,60	1,40
5,6	9,10	0,90
5,8	9,40	0,60

### 3.4.2 Procedimiento de calibración del medidor de pH

Para calibrar un medidor de pH, seguir las instrucciones dadas por el fabricante para cada tipo de equipo en particular.

#### *Operaciones previas*

- Registrar en un formato adecuado la fecha actual así como las características generales del instrumento (alcance de indicación, marca etc.), las características de las soluciones de referencia a utilizar y las condiciones ambientales.
- Definir los puntos de medición para la calibración los cuales cubran el campo de trabajo del medidor de pH.

En general, se sigue el siguiente procedimiento:

- Antes de usar un electrodo, retirarlo de la solución en la que estaba almacenado, lavarlo y secarlo con un papel suave.
- Seleccionar dos soluciones buffer de referencia, una de pH 7 y la otra para el ajuste de la pendiente, de preferencia, dentro de 2 unidades de pH respecto al pH, con relación al pH de la muestra problema.
- Colocar en un vaso limpio y seco el primer buffer y sumergir el o los electrodos. Seguir instrucciones del fabricante, ajustar al valor de la solución buffer. Repetir la medición con la solución buffer hasta obtener dos lecturas sucesivas que no deben diferir en más de 0,02 unidades de pH del valor del buffer correspondiente.
- Retirar los electrodos del primer buffer, lavar tres veces con agua destilada, secar y sumergir en el segundo buffer. Registrar la temperatura a la cual se realiza la medición. Ajustar con el dispositivo de compensación de temperatura hasta que el medidor indique el valor de pH del buffer a la temperatura de la medición (esto es ajuste de pendiente).
- Retirar los electrodos del segundo buffer, lavarlos y secarlos.
- El o los electrodos están listos para su uso.

#### Nota:

Si ocasionalmente se realizan mediciones, estandarizar el equipo cada vez que se use. Cuando se realice una serie de mediciones de pH, chequear la estandarización a intervalos regulares.

En mediciones de alta precisión, la solución buffer debe estar dentro de 1 a 2 unidades de pH del valor de la muestra problema. Asimismo, la temperatura del buffer

debe estar dentro de 10°C de la temperatura de la muestra problema. Mantener los electrodos sumergidos en una solución adecuada cuando no están en uso.

Los electrodos de vidrio reaccionan muy rápidamente en soluciones fuertemente amortiguadas. Sin embargo, en soluciones débilmente amortiguadas es difícil obtener lecturas exactas, particularmente al cambiar de soluciones amortiguadas a no amortiguadas, como ocurre después de la estandarización. Las muestras, sobre todo las poco amortiguadas, deben ser agitadas durante la medición.

### 3.4.3 Detección de problemas en la medición del pH

Para el mantenimiento periódico del medidor de pH, es necesario discernir entre las fallas que se puedan presentar en el amplificador (potenciómetro) o en el sistema de medida (electrodo indicador - referencia), para ello, es muy útil un simulador de pH/mV. En el Cuadro 3 se dan los valores de pH y el equivalente en mV.

**Cuadro 3.3: Valores de pH y equivalente en mV**

mV equivalente	pH	mV equivalente	pH
+ 414,10	0	0,00	7
+ 354,94	1	- 59,16	8
+ 295,78	2	- 118,32	9
+ 236,63	3	- 177,47	10
+ 177,47	4	- 236,63	11
+ 118,32	5	- 295,78	12
+ 59,16	6	- 354,94	13
0,00	7	- 414,10	14

Si no se dispone de un simulador de pH/mV, se puede chequear las fallas de la siguiente manera:

a) De la fuente

- Desconectar los electrodos.
- Cortocircuitar los electrodos, es decir, conectar el terminal del electrodo de referencia al terminal del electrodo de vidrio.
- Ajustar la perilla de calibración y observar los cambios en pH.
- Si el potenciómetro está operando apropiadamente responderá rápidamente en un amplio rango de escala.
- Si el potenciómetro está defectuoso, fallará en la respuesta o reaccionará de un modo errático o mostrará una respuesta muy variable con el ajuste.
- Al cambiar a la escala de milivoltio, la lectura del medidor debe ser cero.
- Si no se tiene experiencia, no intente reparar el potenciómetro.

b) En los electrodos

Si el potenciómetro está funcionando apropiadamente, investigar la falla en el par de electrodos. Para realizar el chequeo de los electrodos, las soluciones buffers deben ser, de preferencia, recién preparadas.

c) Chequeo del electrodo de vidrio

Sustituir un electrodo y realizar un chequeo cruzado con el uso de dos soluciones buffer que difieren cerca de 4 unidades de pH. Una desviación mayor que 0,1 unidades de pH indica un electrodo defectuoso.

Una indicación de que el electrodo está defectuoso es la dificultad de obtener un valor correcto del pH de la segunda solución buffer de referencia, después que el instrumento ha sido estandarizado con un primer buffer.

Los electrodos de vidrio pueden fallar porque pueden presentar rayaduras o acumulación de suciedad sobre la superficie del vidrio.

Un electrodo de vidrio roto a menudo dará iguales lecturas de pH para diferentes estándares; en este caso, descartar el electrodo.

d) Chequeo del electrodo de referencia

Contrastar la fuerza electromotriz del electrodo a chequear contra otro del mismo tipo que se conoce que está en buenas condiciones. Para ello, usar un adaptador para enchufar el electrodo que está en buenas condiciones en el receptáculo del electrodo de vidrio del potenciómetro. Luego enchufar el electrodo a chequear en el receptáculo del electrodo de referencia.

Colocar el medidor en lectura de mv y leer el voltaje con ambos electrodos sumergidos en el mismo electrólito (KCl) y en la misma solución buffer. Las lecturas para ambas soluciones deben ser  $0 \pm 5$  mV, lo cual indicará un electrodo de referencia en buenas condiciones.

Si se usan electrodos diferentes, es decir, Ag/AgCl contra calomel o viceversa, las lecturas serán  $44 \pm 5$  mv para un electrodo de referencia en buenas condiciones.

Las fallas en los electrodos de referencia generalmente se presentan por obstrucción de la unión.

La interrupción de un goteo continuo del electrólito a través de la unión causa un incremento en el tiempo de respuesta y error en las lecturas.

### **3.5. Mantenimiento**

Las soluciones recomendadas para mantener los electrodos cuando no se usan, varían con el tipo de electrodo, pero generalmente tienen una conductividad mayor que 4,000 umhos/cm.

El electrodo de vidrio se puede mantener en buffer de pH 4, agua de caño o destilada. El electrodo de combinación y el de referencia en solución saturada de KCl.

#### **3.5.1 Técnicas de limpieza del electrodo de vidrio**

Rejuvenecer el electrodo sumergiéndolo alternadamente por tres veces en HCl 0,1 N y NaOH 0,1 N.

Si el primer tratamiento no da buenos resultados, sumergir la punta del electrodo en solución de fluoruro de potasio (KF) por 30 segundos.

Después de esos tratamientos, remojar el electrodo toda la noche en solución buffer pH 7,0.

Lavar y mantener el electrodo en solución buffer pH 7, pero no usar la solución anterior. Antes de usar el electrodo, lavarlo con agua destilada.

Las películas de proteína adheridas a la superficie del electrodo pueden ser removidas remojando el electrodo en una solución de pepsina al 10% ajustado a pH 1 a 2.

Cuando se realizan mediciones de pH en emulsiones de aceites y grasas, es absolutamente necesario limpiar vigorosamente los electrodos después de cada medición. Esto se puede hacer lavando con jabón o detergente, seguido de varios enjuagues con agua y después de este tratamiento sumergir el electrodo en una solución de HCl (1 + 9) para remover cualquier película que pueda haberse formado. Lavar con agua varias veces el electrodo antes de usarlo.

Si se realizan mediciones de pH en soluciones que contienen jabones viscosos o partículas en suspensión, enjuagar con agua y someter a un tratamiento químico de limpieza para disolver las posibles películas residuales de la superficie del electrodo. Sumergir la tercera parte del electrodo en solución de HCl (1 + 9). Lavar con agua antes de empezar el procedimiento de estandarización.

Si el electrodo no tiene respuesta después de los tratamientos sugeridos, intentar un procedimiento de limpieza más drástico como un último recurso. Esto limitará la vida del electrodo y deberá ser usado como una alternativa antes de descartarlo.

Sumergir el electrodo en solución de ácido crómico por un período de algunos minutos. El ácido crómico es efectivo en la limpieza de sustancias extrañas de la superficie de vidrio, pero tiene un efecto deshidratante sobre el vidrio.

Lavar con abundante agua y dejarlo en agua toda la noche antes de usarlo. Si este tratamiento no da buenos resultados, se puede intentar con solución de bifloruro de amonio.

Sumergir el electrodo por espacio de 1 minuto en una solución al 20% de bifloruro de amonio ( $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ ) en un vaso de polietileno. Esta solución remueve una porción del bulbo de vidrio, por lo que deberá ser usado como un último recurso. Lavar con abundante agua.

### **3.5.2 Técnica de limpieza del electrodo de referencia**

Limpiar la punta obstruida aplicando succión a la punta o hervir la punta en agua destilada hasta que el electrólito fluya libremente, cuando se aplica succión a la punta o presión al orificio lleno.

Existen disponibles comercialmente los reemplazos de las uniones.

## **3.6 Bibliografía**

Ewing, G.W. Instrumental methods of chemical analysis. 2nd. Ed. S.L., Instituto del Libro, 1969.

Instruction manual. Model 301, Analog pH meter, Orion Reseach. Incorporated Laboratory Products Group. Boston, 1987.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Edition 1992. APHA, AWWA, WEF.

Willard H.H., Merritt, L.L, Dean, J.A. Instrumental methods of analysis. D. Van Nostrand Company, Inc. Third Edition, January 1958.

WHO. Establishing and equipping water laboratories in developing countries. PEP 186-2, Geneva 1986.

Indecopi. PC-020 Procedimiento para la calibración de medidores de pH (junio 2010).

## 4. Potencial redox

### 4.1 Introducción

El potencial redox es una medida de la actividad de los electrones. En el perfil del sedimento marino se aprecian tres zonas distinguibles por el color: la zona oxidada de color amarillo y cuyo potencial redox es de más de 200 mv, la discontinuidad de redox de color gris con potencial entre 0 y 200 mv y la zona reducida con potencial negativo. El oxígeno, dióxido de carbono y nitrato son reemplazados por el sulfuro de hidrógeno, metano y amoníaco en los sedimentos reducidos. El ión férrico pasa a ión ferroso en discontinuidad de redox y en la zona reducida.

En la respiración aeróbica, el aceptor último de electrones es el oxígeno que produce agua, en un medio anaeróbico se produce la oxidación anaeróbica en la que se reducen nitratos, sulfatos, etc.

### 4.2 Consideraciones generales

Las mediciones de potencial redox directo (ORP) pueden ser usadas para determinar la capacidad de oxidación o reducción de una solución y generalmente son efectuadas en arroyos contaminados, en aguas tratadas con cloro, en aguas de residuos industriales y en otras muestras de agua.

Procedimiento:

1. Conecte el electrodo al equipo, ponga el interruptor de función al modo de mV y coloque el electrodo en la solución problema (muestra). Registre el potencial cuando tenga una lectura estable.
2. Para algunas aplicaciones es costumbre reportar las lecturas del potencial redox relativo al electrodo normal de hidrógeno ( NHE ). Para hacer esto, seleccione el valor de la Cuadro 4.1, que corresponde a la solución de llenado usada y la temperatura de la solución medida. Remplace este valor en la ecuación y resuelva para  $E_{NHE}$ .

$$E_{NHE} = E_O + C$$

Donde :

$E_{NHE}$  = Potencial de óxido – reducción de la muestra relativa al NHE, siguiendo la convención de signos internacionales.

$E_O$  = Potencial desarrollado por el electrodo redox de platino.

$C$  = Potencial desarrollado por el electrodo de referencia relativo al NHE (ver cuadro 4.1).



**Cuadro 4.1: Potenciales (C) desarrollados por el electrodo de referencia relativo al electrodo normal de hidrógeno (NHE) a diferentes temperaturas.**

Temp °C	Potencial del electrodo en mV (C)	
	900001 solución*	900011 solución*
10	251	214
20	244	204
25	241	199
30	238	194

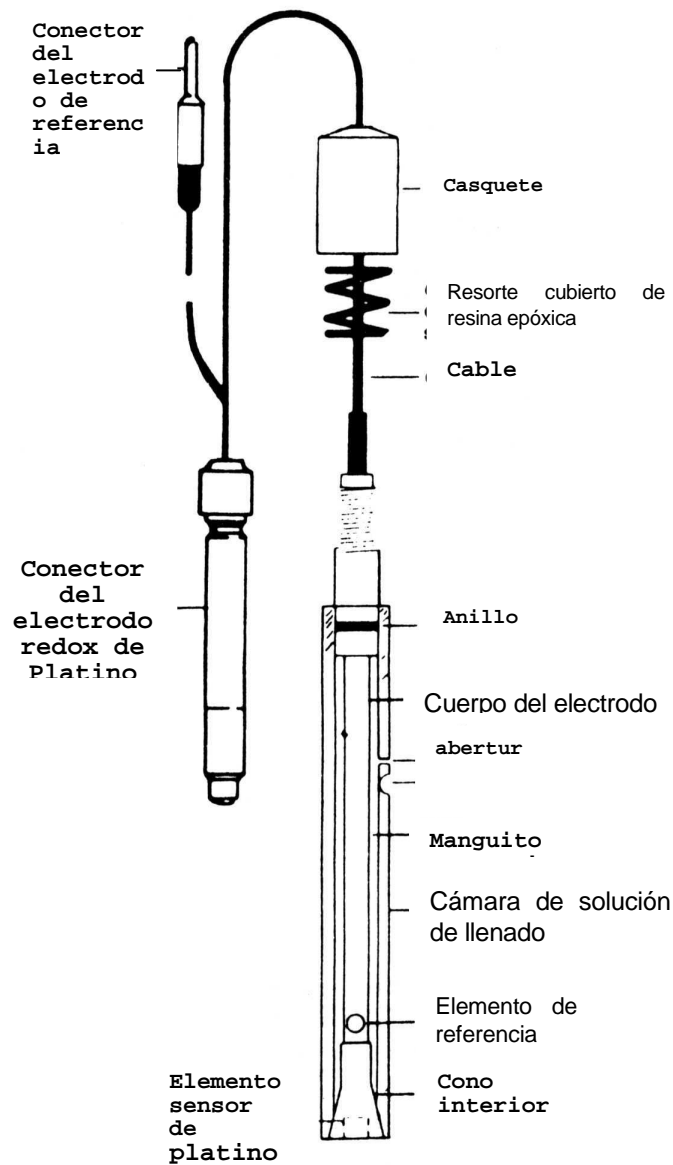
\* Tomado de Chateau, J. Chim. Phys. 51, 590 (1954)  
 \* Tomado de Bates, Determinación de pH., 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley- Interscience, p. 335

*Nota:* Como todos los electrodos Redox de platino, el Modelo 96 -78 puede dar lecturas inestables en soluciones que contienen cromo, vanadio, titanio y otros iones que son agentes reductores más fuertes que el hidrógeno o el platino.

### 4.3 Instrumentos

El modelo 96 -78 combina un electrodo redox de platino y un electrodo de referencia de Ag /AgCl en un solo cuerpo. El modelo 96-78 es un electrodo de cuerpo epóxico con un pequeño mango acoplado.

Puede ser usado para realizar mediciones directas de potenciales redox o para realizar titulaciones potenciométricas. No está diseñado para titulaciones de corriente constante o amperométricas, tal como el Karl Fischer.



**Fig. 4.1: Electrodo Redox de Platino Modelo 96-78 Platinum redox**

#### **4.3.1 Operación**

##### **Selección de la solución de llenado**

- La solución de llenado del electrodo debe seleccionarse para mejorar la fuerza iónica de la solución de la muestra y así minimizar los potenciales de unión.

- Para soluciones diluidas (de fuerza iónica total menor a 0.2 M): Use la solución de llenado ORION Catálogo N° 900001 que emparejará el potencial de un electrodo calomel convencional.
- Para soluciones concentradas (de fuerza iónica total mayor a 0.2 M) : Use la solución de llenado ORION Catálogo N°:900011 que es KCl 4 M saturado con Ag/AgCl.

### **Llenado del electrodo de referencia**

El nivel de la solución de llenado siempre debe estar por lo menos 2,5 cm encima del nivel de la solución que está siendo medida. Destape el agujero de llenado moviendo el manguito de caucho fuera del agujero. Para llenar remplace el casquete plano en la botella de solución de llenado con el casquete de punta, levante el pico a la posición vertical, inserte en el agujero de llenado y apriete la botella. Después de llenar la cámara seca del Modelo 96 –78, empuje el casquete y cuerpo juntos para permitir que salga la solución de llenado en la unión de referencia cónica.

### **Conectando el electrodo al medidor**

Inserte el conector del electrodo Redox de platino (diámetro grande) en el receptáculo del electrodo de pH o sensor en el equipo y el conector del electrodo de referencia (diámetro pequeño) en la entrada del receptáculo del electrodo de referencia

### *Titulaciones de óxido – reducción.*

Las titulaciones de óxido – reducción o Redox proveen un método simple y fiable para la determinación de muchas sustancias en solución. Una titulación Redox consiste en adicionar a una muestra desconocida pequeños incrementos de un titulante que ocasiona un cambio en el estado de oxidación de uno de los elementos de la muestra. Después de cada adición del titulante, el electrodo redox de platino desarrolla un potencial proporcional al logaritmo de la relación de las actividades de los dos estados de oxidación. En la inflexión o punto de equivalencia (punto final de la titulación) el titulante ha causado la oxidación o reducción de la muestra desconocida, causando un marcado cambio en el logaritmo de la relación de actividades de los dos estados de oxidación. También se desarrolla un cambio similar abrupto en el potencial del electrodo de platino.

A menudo varias especies oxidantes o reductoras pueden determinarse simultáneamente en la misma solución con una simple titulación con varios puntos de inflexión.

El cuadro 4.2 muestra los titulantes apropiados para las diferentes muestras desconocidas, la ecuación de la reacción y las interferencias producidas.

**Cuadro 4.2: Métodos típicos de titulación Redox**

Desconocido	Interferencias	Titulación conveniente	Reacción de titulación.
<b>Antimonio (Sb<sup>+3</sup>)</b>	As; Fe; SO <sub>2</sub> ; V; sustancias orgánicas y otras interferencias	KMnO <sub>4</sub>	$5\text{Sb}^{+3} + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 5\text{Sb}^{+3} + 2 \text{MnO}^{+2} + 8 \text{H}_2\text{O}$
<b>Arsénico(As<sup>+3</sup>)</b>	Otros agentes reductores	NaBrO <sub>3</sub>	$\text{BrO}_3^- + 3 \text{As}^{+3} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 3 \text{As}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	Pueden interferir los conservantes presentes en el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> comercial	KMnO <sub>4</sub>	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{+2} + 8\text{H}_2\text{O}$
<b>Ion hipoclorito (ClO<sup>-</sup> o cloro Cl<sub>2</sub>)</b>	Br <sub>2</sub> y otros agentes oxidantes interfieren liberando I <sub>2</sub>	NaI	En medio ácido: $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ En medio básico: $2 \text{ClO}^- + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$
<b>Yodo( I<sub>2</sub>)</b>	Otros agentes reductores.	NaIO <sub>3</sub>	$2 \text{I}_2 + \text{IO}_3^- + 5 \text{HCN} + \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{ICN} + 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Yodo (I<sub>2</sub>)</b>	Luz directa del sol, alta acidez, sales de cobre y otros catalizadores promueven la oxidación y causan falsos resultados.	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (no se recomienda para muestras que tienen Cl <sup>-</sup> )	$\text{Fe}^{+2} + \text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3} + \text{Fe}^{+3}$
<b>Hierro (como Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, o en acero)</b>	Niveles altos de ácidos orgánicos como el acético, el oxálico, el tartárico y alcoholes ; fluoruros si están presentes en mayores cantidades que trazas ; Cl <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (remueva agregando ácido)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( Recomendado para muestras que tienen Cl <sup>-</sup> )	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + 6 \text{Fe}^{++} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{+3} + 6 \text{Fe}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O}$
<b>Hierro (como Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, o en acero)</b>		FeSO <sub>4</sub>	$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{+2} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 5 \text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O}$
<b>Manganeso (como MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)</b>	Otros agentes reductores	KMnO <sub>4</sub>	$3\text{Mn}^{+2} + 2 \text{MnO}_4^- + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$
<b>Manganeso (como Mn<sup>+2</sup>)</b>		Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\text{Sn}^{+2} + \text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + \text{Ce}^{+3}$
<b>Estaño (Sn<sup>+2</sup>)</b>	Otros agentes oxidantes.	I <sub>2</sub>	$\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{=} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$
<b>Azufre ( como SO<sub>2</sub>)</b>		NaBrO <sub>3</sub>	$\text{BrO}_3^- + 3\text{TI}^+ + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{TI}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{=} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{=}$

Desconocido	Interferencias	Titulación conveniente	Reacción de titulación.
<b>Talio ( Tl<sup>+</sup> )</b>	Otros agentes reductores	I <sub>2</sub>	$3\text{UO}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{UO}_2^{+2} + 2\text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 + 6\text{IO}_3^{-} + 6\text{Cl}^{-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Hg}^{+2} + 6\text{ICl} + 4\text{HCN} + 4\text{SO}_4^{-}$
<b>Ion tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>=</sup>)</b>	Otros agentes reductores	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
<b>Uranio (como ion uranilo UO<sup>+3</sup>)</b>	S <sup>=</sup> y SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> , remueva agitando con CdCO <sub>3</sub> y filtre.	NaIO <sub>3</sub>	
<b>Cinc ( Zn<sup>+2</sup> )</b>	Otros agentes reductores		
	S <sup>=</sup> y SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> , remueva agitando con CdCO <sub>3</sub> y filtre.		
	Otros agentes reductores		

### Procedimiento

1. Llene una bureta con 10 mL de una solución estándar de titulante, cuya normalidad es 5 – 10 veces la normalidad de la muestra.
2. Conecte el electrodo al equipo y gire la función del interruptor al modo de mV.
3. Pipetee 50 mL de la muestra en un vaso de 150 mL. Use un agitador magnético a lo largo de la titulación.
4. Al principio , agregue el titulante con incrementos de 0,5 – 1 mL, registrando el potencial después de cada adición. Cerca del punto de equivalencia (cuando aparecen marcados cambios en los potenciales) agregue incrementos de 0,1 – 0,2 mL. Continúe la titulación agregando 3 – 4 mL más allá del punto de equivalencia.
5. Trace una gráfica del potencial de electrodo vs. El volumen de titulante agregado en un papel cuadriculado lineal y dibuje una curva uniforme a través de los puntos. El punto de equivalencia es el punto de inflexión de la curva (la mayor pendiente).
6. Calcule la Normalidad ( N<sub>x</sub> ) de la muestra en equivalentes por litro.

$$N_x = \frac{V_t N_t}{V_x}$$

Dónde :

$N_t$  = Normalidad del titulante (Eq / L)

$V_t$  = Volumen del titulante en el punto de equivalencia (mL)

$V_x$  = Volumen de la muestra (mL)

#### 4.4 Calibración

##### 4.4.1 Verificación del funcionamiento del electrodo

La verificación del electrodo sólo es necesario cuando hay evidencia de un funcionamiento defectuoso que no puede atribuirse a otras causas. Llene el electrodo con la solución de llenado Orion Catálogo N°900011 para el procedimiento de verificación.

1. Prepare la solución A (Ferrocianuro de potasio 0.1 M y ferricianuro de potasio 0.05 M) de la siguiente manera : Pese 4.22 g de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , grado reactivo y 1.65 g. de  $K_3Fe(CN)_6$ , grado reactivo. Agregue estas cantidades en una fiola de 100 mL. Adicione 50 mL de agua destilada y agite para disolver los sólidos. Enrase con agua destilada y homogenice la solución.
2. Prepare la solución B (Ferrocianuro de potasio 0.01 M , ferricianuro de potasio 0.05 M y Fluoruro de potasio 0,36 M) de la siguiente manera : Pese 0,42 g. de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , grado reactivo ; 1,65 g. de  $K_3Fe(CN)_6$ , grado reactivo y 3,39 g. de  $KF \cdot 2H_2O$ , grado reactivo. Agregue estas cantidades en una fiola de 100 mL. Adicione 50 mL de agua destilada y agite para disolver los sólidos. Enrase con agua destilada y homogenice la solución.
3. Coloque la solución A en un vaso de 150 mL. Introduzca el electrodo en la solución y espere hasta una lectura estable. El potencial debe ser aproximadamente 234 mV.
4. Enjuague el electrodo y repita la medición con la solución B. El potencial debe ser aproximadamente 66 mV mayor en la solución B que en la solución A.

#### 4.5 Mantenimiento

##### 4.5.1 Limpieza

El electrodo puede limpiarse rutinariamente sin necesidad de desmontarlo. Para eliminar el precipitado que se forma en la pared exterior o punta del electrodo, enjuague con agua destilada. Si la muestra o precipitado obstruyen el espacio entre el mango pequeño del electrodo y el cono interno, limpie la cámara vaciando fuera la solución de llenado. Para hacer esto invierta el electrodo para así humedecer el anillo "O" sosteniendo el electrodo por el casquete con una mano, empuje el mango pequeño exterior en el casquete con la otra mano, permitiendo que la solución de llenado drene a la cámara. Si la cámara no está lo suficientemente limpia, repita el procedimiento ; luego agregue la solución de llenado.

Si las instrucciones anteriores no corrigen el problema de limpieza, es decir el precipitado no es removido ) puede desmontarse el electrodo y limpiarse usando el siguiente procedimiento.

Nota : No se recomienda este procedimiento para la limpieza de rutina del electrodo y solo se realiza cuando es completamente necesario.

1. Destornille el casquete. Deslícelo junto con el resorte cubierto de resina epóxica hacia arriba y a lo largo del cable.
2. Sosteniendo el mango pequeño exterior con una mano, empuje firmemente hacia abajo en la parte roscada del cuerpo interno para separarlo de éste.
3. Enjuague completamente el mango pequeño y el cuerpo interno con agua destilada y espere a que sequen.
4. Humedezca el anillo "O" en el cuerpo interno del electrodo con unas gotas de la solución de llenado. Vuelva a montar y llene el electrodo.

#### **4.5.2 Cambio de la solución de llenado**

El electrodo no necesita ser desmontado para cambiar la solución de llenado en la cámara de referencia. Simplemente limpie el electrodo y llene con la nueva solución de llenado mediante el siguiente procedimiento:

1. Incline el electrodo para humedecer el anillo "O", sosteniendo con una mano el electrodo por el casquete. Empuje firmemente hacia arriba el mango pequeño en el casquete dejando con la otra mano que la solución drene desde la cámara.
2. Llene el electrodo con agua destilada y luego drene la cámara de referencia retractando el mango pequeño como fue explicado en el paso anterior. Ahora realice el llenado y proceda drenando dos veces con la nueva solución de llenado.
3. Llene el electrodo con la nueva solución de llenado. Aunque el electrodo está listo para ser usado, las lecturas pueden variar ligeramente durante la primera media hora después de realizado el nuevo llenado. Espere más tiempo para que se establezca el equilibrio interno.

#### **4.5.3 Almacenamiento**

Cuando el electrodo no está en uso puede mantenerse en agua o al aire. Si se deja expuesto al aire, remueva los cristales de sal de la parte exterior del mango pequeño del electrodo enjuagando con agua destilada. Drene la solución de llenado de la cámara, lave con agua destilada y almacene el electrodo seco.

#### **4.6 Bibliografía**

<http://www.cienciaybiologia.com/ecologia/redox.htm>

Manual de Electrodo Redox de Platino Modelo 96-78

## 5. Medidores de turbiedad

### 5.1 Introducción

La turbiedad es un fenómeno óptico que depende del tamaño, de la concentración de las partículas presentes y la temperatura. Su medición requiere ser cuidadosamente controlada para evitar medidas erróneas.

### 5.2. Consideraciones generales

La turbiedad es el resultado de una medición óptica que se realiza a las aguas que contienen materia en suspensión que interfiere con el paso de la luz a través de este medio.

La turbiedad es causada por una amplia variedad de materiales suspendidos que varían de tamaño, desde coloides a partículas dispersas, que muchas veces dependen del grado de agitación. Mucho de este material es de naturaleza inorgánica, pero también gran cantidad es materia orgánica.

En el agua potable, la turbiedad en exceso de cinco unidades, es perceptible por el consumidor y, por lo tanto, representa un requisito de calidad estética del agua.

En los cuerpos de agua es un contaminante que impide el paso de la radiación solar y reduce el contenido de oxígeno disuelto.

### 5.3 Instrumentos

La turbiedad puede medirse por los efectos sobre la transmisión de la luz (turbidimetría) o por los efectos sobre la dispersión de la luz (nefelometría) y también por el efecto de extinción; o sea, la profundidad a la cual desaparece el objeto debajo del medio turbio.

#### 5.3.1 Turbidímetro

Un turbidímetro mide la cantidad de luz que pasa a través de la solución (ver figura 5.1). Así, con valores altos de turbiedad, la cantidad de luz transmitida será menor.

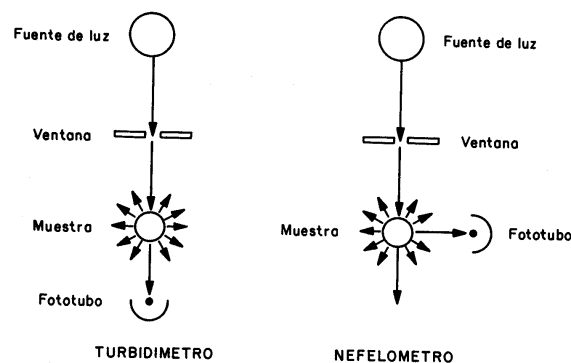


Figura 5.1: Diagrama Esquemático de Bujía Jackson



Para un voltaje constante aplicado, la corriente que fluye entre los electrodos opuestos sumergidos en el electrolito varía en forma inversa a la resistencia de la solución. El recíproco de la resistencia  $1/R$  es llamado conductancia y expresada en mhos.

### 5.3.2 Nefelómetro

Un nefelómetro mide la cantidad de luz dispersada por la muestra de agua a 90 grados y se compara con niveles de turbiedad conocidos (ver figura 5.2).

Un nefelómetro se diferencia de un turbidímetro en la disposición del fototubo de detección, el cual es colocado en ángulo recto a la fuente de luz para medir la luz dispersada por las partículas (ver figura 5.1).

Este método es el más adecuado para la medición de pequeñas cantidades de turbiedad (una transmisión de la muestra superior a 90%), tal como sucede en los análisis de agua.

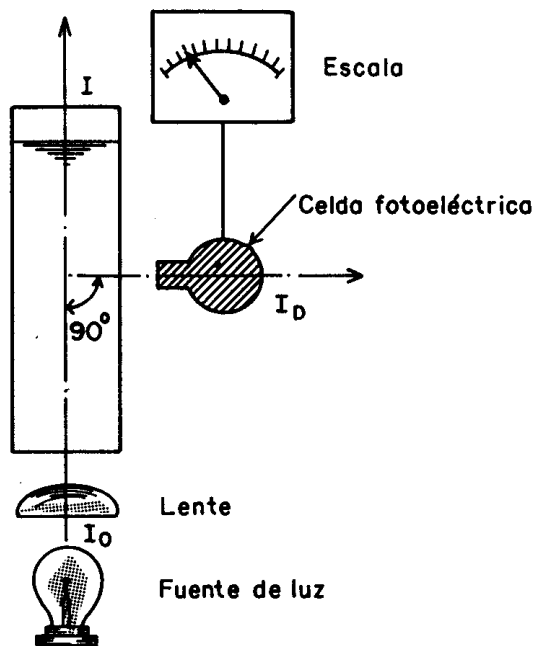


Figura 5.2: Diagrama Esquemático de un Nefelómetro

### 5.3.3 Turbidímetro de bujía Jackson

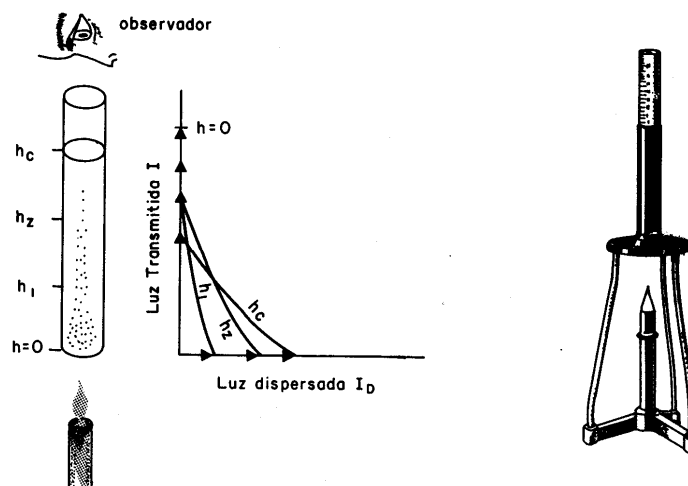
Este instrumento sirvió de patrón para establecer la escala de turbiedad (ver figura 5.3). Consiste de un tubo largo graduado, iluminado por el fondo con una vela, dentro del cual se va vertiendo la muestra de agua hasta que desaparezca la imagen de la llama. En este turbidímetro, se observa la luz que es transmitida (intensidad transmitida  $I$ ) que disminuye a medida que la luz dispersada ( $I_D$ ) aumenta debido a la mayor cantidad de partículas que

atraviesa con la profundidad. Llega un momento en que la luz transmitida es igual a la luz dispersa. ( $I = I_D$ ) y la imagen de la llama se transforma en un resplandor difuso. En este momento se mide la altura del agua en el tubo y se la relaciona con la turbiedad.

Los patrones de turbiedad usados para calibrar este turbidímetro fueron suspensiones conocidas de tierra de fuller, colocadas en el turbidímetro de Jackson. Según esto, cuando la imagen de la llama desaparecía con solo 2,3 cm de altura de la suspensión en el tubo, la turbiedad era de aproximadamente 1000 mg/L y cuando dicha altura era de 72,9 cm, la concentración era de 25 mg/L. Las alturas intermedias se dividieron proporcionalmente, comparándolas con otras concentraciones, pero debido a la dificultad de mantener dicha proporcionalidad, se estableció por definición una escala llamada "Escala de Turbiedad Jackson", dividida en unidades Jackson (V.J.) que tienen relación con las alturas del agua en el tubo. El tubo debe tener un fondo plano y pulido de cristal óptico (satisfacer las especificaciones para tubos Nessler).

Para lograr uniformidad en los resultados, el tubo de cristal y la bujía deben estar en posición vertical (que coincidan sus ejes longitudinales). La llama se debe mantener de un tamaño constante y de igual modo la distancia entre ésta y el fondo del tubo, lo que obliga al despabilado frecuente de la bujía (para eliminar la porción calcinada). Es importante cerciorarse que la bujía debe mantenerse adherida a la corona del soporte de 7,6 mm bajo el fondo de cristal para evitar oscilaciones de la llama durante las observaciones y se deben eliminar las corrientes de aire. La bujía no se debe mantener encendida por más de unos cuantos minutos en cada ocasión, pues la llama tiene cierta tendencia a aumentar de tamaño.

Este turbidímetro sólo puede utilizarse para valores mayores de 25 U.J. Su principal aplicación es en el examen de aguas altamente turbias. El tubo se debe conservar limpio y libre de rajaduras. La mayor parte de éste se debe encontrar alojado dentro de un tubo metálico, tanto para protegerlo contra rupturas, como para excluir la iluminación extraña.



**Figura 5.3: Variación de I.D I en un Turbidímetro de Jackson**

## 5.4. Calibración

### 5.4.1 Reactivos

- a) Agua exenta de turbiedad

Pasar agua destilada a través de un filtro de membrana de una porosidad no mayor de 100  $\mu\text{m}$ . Descartar los primeros 200 mL recogidos.

- b) Preparación de stock de formazina de 4000 NTU

- Disolver 5 g de sulfato de hidrazina  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  en cerca de 400 mL de agua destilada.
- Disolver 50 g de hexametilentetramina pura  $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$  en cerca de 400 mL de agua destilada.
- Mezclar ambas soluciones en un frasco volumétrico y diluir a 1 litro con agua destilada.
- Dejar la solución en reposo por 48 horas a 20-22°C. Durante este tiempo se desarrollará la turbiedad (formazina que produce un polímero insoluble que tiene una reproducibilidad del 1%).
- Preparar la suspensión mensualmente. La formazina puede diluirse para obtener patrones de cualquier valor deseado.

- c) Suspensión estándar de turbiedad

Antes de tomar la alícuota para la dilución, agitar la solución patrón. Las soluciones diluidas se deben preparar semanalmente.

En el cuadro 5.1 se indica los volúmenes de solución stock para la preparación de las soluciones diluidas.

- d) Para la calibración del equipo, preparar por lo menos 3 estándares de la misma concentración.

**Cuadro 5.1: Preparación de soluciones diluidas de turbiedad**

Solución estándar (NTU)	Stock de suspensión mL	Volumen final
1000	25 de sol. stock de 4000	100
500	25 de sol. stock de 4000	200
100	5 de sol. stock de 4000	200
50	25 de sol. de 500	250
10	10 de sol. de 100	100
5	5 de sol. de 100	100
1	10 de sol. de 10	100

#### **5.4.2 Procedimiento de operación**

- a) Para la operación de los equipos nefelométricos, seguir las instrucciones del fabricante. Cuando los equipos no disponen de escalas precalibradas, se debe preparar curvas de calibración para cada rango del instrumento.
- b) Antes de realizar lecturas en el instrumento, revisar la calibración, lo cual se puede hacer verificando el valor medido de una escala en otra escala; es decir, 1 NTU puede ser medido en el rango de 1, 3, 10 y 30; 100 NTU en el rango de 300 y 1000.
- c) No dejar el estándar de referencia o las cubetas llenas colocadas en el equipo por largo tiempo.

#### **5.4.3 Fuentes de error en las mediciones de turbiedad**

Los métodos turbidimétricos y nefelométricos tienen la ventaja de simplicidad, velocidad y alta sensibilidad.

La principal dificultad no está en la medición, sino en la adecuada preparación de la suspensión. La dispersión producida por sistemas coloidales es afectada sensiblemente por el tamaño de las partículas. Por lo tanto, las condiciones deben ajustarse de tal forma que una cantidad dada de sustancia a determinar, produzca en todos los casos una suspensión con partículas del mismo tamaño.

Otra fuente de error es el uso de cubetas que tienen ralladuras e imperfecciones, polvo, presencia de burbujas de aire, películas o condensaciones en las paredes; éstos producen dispersión y parte de ésta llega al detector, incrementando erróneamente la lectura de turbiedad.

El uso de estándares guardados por largo tiempo también es fuente de error; una buena práctica es no usarlos cuando las partículas empiezan a flocular. Las suspensiones más diluidas son las que floculan más rápidamente.

Las mediciones de turbiedad deben verificarse dentro de un tiempo razonable para evitar cambios en las partículas suspendidas. Algunas veces, cuando las partículas consisten principalmente de flóculos, es recomendable una medición inmediata.

También es importante el control del enfoque adecuado del haz de luz. Este se ejecuta con un aditamento que normalmente es suministrado con el equipo.

Otras precauciones a tomar son guardar una orientación constante de la cubeta mientras se calibra y analiza muestras, y evitar hacer lecturas en presencia de burbujas.

#### **5.5 Mantenimiento**

No aplicar energía al equipo si no está conectado el tubo fotomultiplicador.

### **5.5.1 Limpieza de lentes**

Los lentes se encuentran sujetos por un tornillo al lado de la celda; antes de quitarlos marcar su posición original para no cambiar el enfoque. Limpiar los lentes con un tissue o toalla que no deje película grasa.

### **5.5.2 Reemplazo de la lámpara**

- Localizar y retirar los alambres de plomo del montaje de la lámpara; aflojarlos presionando los costados de los terminales apropiados.
- Retirar la lámpara girando un octavo de vuelta en sentido antihorario. Levantar la lámpara con los alambres de plomo.
- Reemplazar la lámpara y verificar el enfoque de los lentes.
- Para reemplazar la lámpara o hacer limpieza a los lentes desconectar el equipo.

### **5.5.3 Reemplazo del tubo fotomultiplicador**

- Desconectar el equipo y abrir el panel posterior.
- Abrir la puerta del compartimiento de la muestra sobre el instrumento y retirar cuidadosamente el anillo negro de plástico; retirar el compartimiento de la celda con el montaje del tubo fotomultiplicador.
- Retirar los tornillos de ajuste del tubo fotomultiplicador y sacarlo fuera; insertar uno nuevo.
- Colocar en su lugar el compartimiento de la celda con el montaje del tubo fotomultiplicador. Asegurarse que la fina grilla del tubo enfoca al compartimiento de la celda y la sombra del fotomultiplicador no bloquea la luz al tubo.
- Hacer los ajustes para reinstalar el equipo conforme estuvo inicialmente.

## **5.6 Bibliografía**

Merrit L., W.H., Dean, J. Instrumental methods of analysis. D. Van Nostrand Company, Inc., Princetown, New Jersey, Third Edition, January 1958.

Baylis, J.R. Turbidimeter for accurate measurement of low turbidities. Industrial and Engineering Chemistry, 18(3), 1923, p. 311-312.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Edition 1992, APHA, AWWA, WEF, Turbidity 2130A-B, p. 2.8-2.9.

Instruction manual. Model DRT-150-Nephelometric turbidimeter. Art. No. 50001-150.

Instruction manual laboratory turbidimeter. Model 2100 A - HACH Company.

## **6. Medidores de conductividad**

### **6.1 Introducción**

La conductancia eléctrica de una solución acuosa es una propiedad que depende de la cantidad de sales disueltas en el agua, la temperatura a la cual se hace la medición y la presión atmosférica, por lo que la determinación de la conductividad eléctrica proporciona un medio rápido de estimar la concentración de electrolitos.

Las soluciones de la mayoría de sales, ácidos y bases inorgánicas son buenas conductoras eléctricas, contrariamente, en la mayoría de los casos, las disoluciones de compuestos orgánicos conducen muy pobremente la corriente eléctrica. Esto es explicable si se observa que el grado de ionización de las sales inorgánicas es mucho mayor al de los orgánicos.

La medida de la conductividad tiene aplicaciones prácticas, como por ejemplo: verificación de la pureza del agua destilada o desionizada; información rápida sobre variaciones estacionales o diarias de la concentración de sales disueltas en aguas naturales y residuales, medición de la fuerza iónica de soluciones, etc.

En la mayoría de aguas dulces y tratadas para consumo humano está en el rango de 5-50 mS/m. Las aguas altamente mineralizadas pueden tener 100 o más. Algunas aguas residuales industriales pueden exceder de 1000 ms/m. (1 uS/cm = 1 umhos/cm).

### **6.2 Consideraciones generales**

Las soluciones de electrolitos conducen corriente eléctrica por la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.

Para un voltaje constante aplicado, la corriente que fluye entre los electrodos opuestos sumergidos en el electrolito, varía en forma inversa a la resistencia de la solución. El valor recíproco de la resistencia  $1/R$  es llamada conductancia y expresada en mhos.

Normalmente el término "conductividad" es reportado en micromhos por centímetros (umhos/cm). Pero, en el sistema internacional de medidas, el recíproco de ohm es el siem (S) y la conductividad es reportada como milsiems por metro (mS/m) donde  $1 \text{ mS/m} = 10 \text{ umhos/cm}$ .

Los factores que afectan las mediciones de conductividad son: temperatura, gases disueltos ( $\text{CO}_2$  del aire), sales en solución, contaminación de los electrodos (suciedad y grasa), ciertas reacciones químicas como precipitación, ácidos-bases, complexación y oxidación-reducción. En la figura 6.1 se aprecia la relación entre la concentración y la conductancia específica de varios aniones.

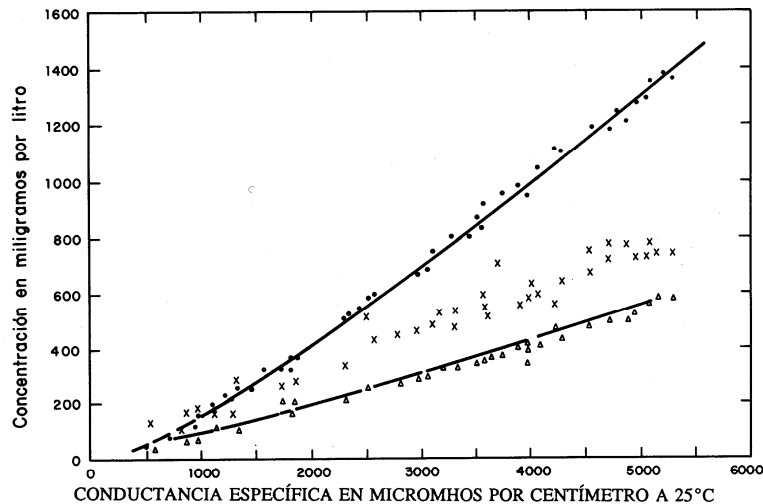
Temperatura. Un aumento de ésta produce un incremento de la conductancia iónica y, para la mayoría de los iones, estas variaciones son de aproximadamente 2% por grado. Por ello, para un trabajo preciso, la celda de conductancia debe estar sumergida en un baño de temperatura constante.

El agua destilada recogida del condensados tiene una conductividad de 0,5 a 2

umhos/cm, después de unas semanas de almacenamiento se incrementa de 2 a 4 umhos/cm. Este incremento es causado principalmente por la absorción de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

### 6.3 Instrumentos

La conductividad de las soluciones depende en alto grado de la instrumentación. La mayoría de los instrumentos consisten de un generador de corriente alterna de bajo voltaje que alimenta un puente Wheatstone unido a una celda electrolítica.



**Figura 6.1: Relación de la conductancia específica a la concentración de cloruros, dureza y sulfatos**

El instrumento más común para medir la conductividad eléctrica es el puente de Wheatstone; su funcionamiento puede entenderse con la ayuda de la figura 6.2(a). El generador suministra un voltaje sinusoidal al brazo del puente con un voltaje de referencia para el detector de fases. En el instrumento de tipo resistencia, el puente es de brazos iguales con la celda y la resistencia de cada brazo en brazos adyacentes. Al lograrse el equilibrio, la resistencia de cada brazo es igual a la resistencia de la celda.

En la figura 6.2(b) se muestra el puente en el diseño de tipo conductancia. En este caso, la resistencia de cada brazo está en el brazo opuesto a la celda. Todos los demás circuitos permanecen iguales y realizan las mismas funciones del caso de medición de resistencia.

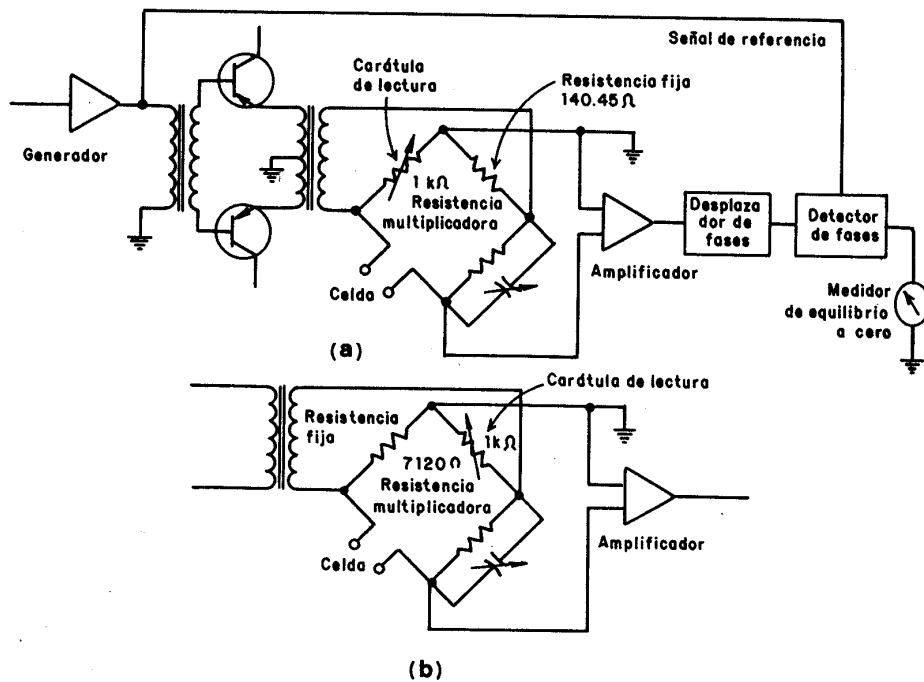


Figura 6.2 (a) y (b): Diagrama esquemático simplificado de un puente de conductividad: (a) tipo de resistencia y (b) tipo de conductancia

### 6.3.1 Celda de conductancia

La celda consta de dos placas delgadas de metal platinizado, sostenidas rápidamente con un espaciador paralelo muy preciso. Para su protección, las placas están montadas dentro de un tubo de vidrio o de plástico, con orificios en las paredes laterales y extremo sumergible para acceso de la muestra (ver figura 6.3).

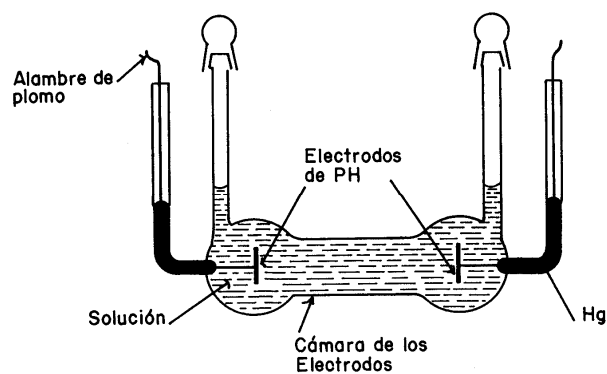


Figura 6.3: Celda de conductancia



### Constante de celda

La magnitud de la resistencia medida en una solución acuosa depende de las características de la celda de conductividad usada.

La constante (c) de la celda es una función del área de los electrodos de la distancia entre ellos y el tamaño de la cámara del electrodo.

Si el área del electrodo es A y la distancia entre ellos es l, la resistencia de la celda con una solución de conductividad K es:

$$K = \frac{l}{AR}$$

Para usar una celda, sólo se necesita conocer la relación l/A (constante de celda).

En la práctica, la constante se determina midiendo la resistencia de una celda llena con una solución de conductancia específica conocida como las de cloruro de potasio de concentración conocida, que son usadas como estándares primarios.

Para medir con precisión conductividades en un rango amplio, se debe usar celdas con diferentes constantes con un puente con un rango amplio, debido a que un puente convencional es capaz de mayor precisión, si la resistencia de la celda cae en el rango de 1000 a 30,000 ohm. Con celdas de constantes de 0,1 a 10 también se debe disponer de soluciones de cloruro de potasio un rango amplio de concentración.

En el cuadro 6.1 se muestra constantes de celda recomendadas para varios rangos de conductividad.

**Cuadro 6.1: Constantes de celda recomendados para varios rangos de conductividad**

Rango de conductividad s/cm	Constante de celda cm <sup>-1</sup>
0,05 a 20	0,01
1 a 200	0,1
10 a 2000	1
100 a 20000	10
1000 a 200000	50

## 6.4 Calibración

### 6.4.1 Reactivos

- **Agua destilada:** El agua usada para preparar las soluciones de cloruro de potasio debe tener una conductividad eléctrica máxima a 25°C de 0.06 umhos/cm. Se puede estabilizar el agua a la atmósfera del laboratorio por burbujas de aire mediante un dispersor de vidrio fritado o de acero inoxidable. El punto de equilibrio se alcanza cuando la conductividad permanece constante.

#### 6.4.2 Soluciones de referencia - soluciones estándar de cloruro de potasio

- Solución de cloruro de potasio 0.1 N:

Disolver 7.4365 g de KCl anhidro (previamente secado a 105°C) en agua destilada y diluir a 1000 mL en agua a 20 ± 2°C.

- Solución de cloruro de potasio 0.01 N:

Disolver 0.7440 g de cloruro de potasio en agua destilada y diluir a 1000 mL con agua a 20 ± 2°C.

- Solución de cloruro de potasio 0.001 N:

Diluir 100 mL de la solución 0.01 N a 1000 mL con agua a 20 ± 2°C.

En el cuadro 6.2 se muestra la conductividad de soluciones de referencia de cloruro de potasio de diferente concentración.

**Cuadro 6.2: Conductividad eléctrica de soluciones de referencia de cloruro de potasio**

Solución	Normalidad	Método de Preparación	Temp. (°C)	Conductividad (ms/m)
A	0,1	7,4365 g KCl/L a 20°C	0	71,38
			18	1.116,7
			25	1.285,6
B	0,01	0,7440 g KCl/L a 20°C	0	77,3
			18	122,0
			25	140,8
C	0,001	Diluir 100 mL de B a un litro con agua a 20°C	25	14,7

#### 6.4.3 Determinación de la constante de celda

- Lavar la celda de conductividad varias veces con agua destilada.
- Ajustar la temperatura de la solución de cloruro de potasio 0,01 N a 25 ± 0,1°C.
- Lavar la celda, por lo menos, tres veces con la solución de referencia.
- Medir la resistencia de la solución de KCl y anotar la temperatura.
- Hallar la constante de celda empleando la siguiente ecuación:

$$C = (0,001413) (R_{KCl}) [1 + 0,0191 (t - 25)]$$

donde:

$R_{KCl}$  = resistencia medida, ohms

t = temperatura observada, °C

En trabajos rutinarios, las celdas deben examinarse frecuentemente para asegurar que las placas tengan el platinizado en buenas condiciones, no estén cubiertas con materia suspendida y no estén torcidas, deformadas o desalineadas y los alambres de plomo estén debidamente espaciados.

El paso de la corriente eléctrica entre los electrodos causa reacciones químicas en cada electrodo, las cuales resultan en un fenómeno llamado "concentración de polarización". Si ésta es severa (lo que se nota por la falta de platinizado en los electrodos) no se pueden obtener resultados correctos.

#### **6.4.4 Procedimiento de la medición**

- Ajustar la temperatura de la muestra a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .
- Lavar las celdas con una o más porciones de la muestra.
- Escoger la celda adecuada según el cuadro 6.1 y las referencias de la muestra.
- Medir la resistencia o la conductividad de la muestra, anotar la temperatura.

Cuando se mide la resistencia de la muestra, la conductividad a  $25^\circ\text{C}$  es:

$$K = \frac{10^6 (c)}{Rm [1 + 0.191(T - 25)]}$$

donde:

- K = conductividad, umhos/cm
- c = constante de celda,  $\text{cm}^{-1}$
- Rm = resistencia de la muestra/umhos
- t = temperatura a la cual se realiza la medición

Cuando se mide la conductividad a  $25^\circ\text{C}$  el valor es:

$$K = \frac{10^6 \times c \times km}{1 + 0,191(t - 25)}$$

donde:

- km = conductividad medida, mhos a  $T^\circ\text{C}$

Se recomienda establecer periódicamente las constantes de celda ya que aun en condiciones ideales cambian.

## 6.5 Mantenimiento

Debido a que la constante de la celda está sujeta a cambios lentos, aún bajo condiciones ideales y algunas veces a cambios rápidos bajo condiciones adversas, se recomienda calcular periódicamente la constante de la celda, usando soluciones de referencia de cloruro de potasio.

### 6.5.1 Limpieza de la celda

Si la celda es de vidrio y se ha cubierto con moho, usar el siguiente procedimiento de limpieza:

- a) Colocar la celda de tres a cuatro minutos en una solución que contiene una parte de alcohol isopropílico y una parte de ácido clorhídrico 6 N (1:1).
- b) Lavar la celda con abundante agua destilada.
- c) Secar la celda con un papel suave antes de usarla o guardarla.

No usar agua regia para limpiar esta celda.

Para el caso de la limpieza de celdas de plástico, se deben observar las siguientes precauciones:

- El plástico ABS es atacado por el ácido sulfúrico y nítrico concentrado, por ésteres, cetonas, cloruro de etileno y otros solventes orgánicos.
- Cuando es necesario, remover el recubrimiento de platino de los electrodos, usar agua regia (mezclar tres volúmenes de ácido clorhídrico concentrado con un volumen de ácido nítrico concentrado) realizar este proceso con mucho cuidado. También es posible remover el recubrimiento por electrólisis con ácido clorhídrico concentrado (gravedad específica 1,19).

Después del proceso de remoción del recubrimiento de platino, realizar el platinizado de los electrodos.

### 6.5.2 Platinizado de los electrodos

- a) Preparar una solución de ácido cloroplatínico. Disolver 1,5 g de  $H_2 Pt Cl_6 \cdot 6 H_2O$  en 50 mL de agua que contiene 0,0125 g de acetato de plomo ( $Pb (C_2 H_3 O_2)_2$ ).
- b) Utilizar un equipo que tiene un suministro de 6 v de corriente continua, un resistor variable, un miliamperímetro y un electrodo.
- c) Conectar los terminales de la celda a la fuente de poder mencionado anteriormente.
- d) Sumergir la celda en la solución y ajustar el control de corriente hasta la formación de burbujas de gas en uno de los electrodos.

- e) Invertir la polaridad de los electrodos de la celda cada 30 segundos, continuar el proceso hasta que ambos electrodos estén cubiertos con un revestimiento negro de platino. Realizar este proceso por un período de 5 a 10 minutos.
- f) Agitar la solución suavemente durante el platinizado.
- g) Lavar los electrodos con un chorro de agua corriente por 30 minutos y luego con agua destilada.
- h) El depósito de platinizado sobre la superficie de los electrodos debe ser negro de apariencia aterciopelada.
- i) Se puede obtener una mayor adherencia del revestimiento repitiendo todo el proceso utilizando ácido sulfúrico 1 M por el mismo período.
- j) Guardar las celdas en agua destilada cuando no estén en uso.

## **6.6 Bibliografía**

Instruction manual. Portable conductivity meter. HI-8033. HANNA Instruments.

Kirchmer, C.J. El análisis instrumental en la determinación de la calidad del agua. CEPIS/OPS/OMS, 1977

Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition, 1992. APHA-AWWA-WEF. Conductivity 2510A-B (p. 2-43/2-47)

U.S. Environmental Protection Agency. Handbook for analytical quality control in water and wastewater laboratories. 1972

WHO. Establishing and equipping water laboratories in developing countries. PEP/86.2

YSI Instruction Manual. Conductivity bridge model 31. Scientific Division - Yellow Springs Instrument Co. Inc. Ohio 45387. U.S.A.

## 7. Medidores de oxígeno disuelto

### 7.1 Introducción

El aire contiene 78% de nitrógeno y 21% de oxígeno; estos y, en general, todos los gases de la atmósfera son solubles en el agua en algún grado. En el caso del oxígeno se puede decir que son ligeramente solubles.

La solubilidad del oxígeno atmosférico en aguas dulces varía de 14,6 ppm de a 0°C a 7 ppm a 35°C. En estas condiciones se dice que el agua tiene un 100% de saturación. Cuando el porcentaje es menor puede indicar presencia de contaminación (consumo de oxígeno) por posible presencia de carga orgánica biodegradable.

La medición de oxígeno disuelto es necesaria para el control de la calidad del agua en la protección de la vida de los peces y otros organismos acuáticos (4 ppm), así como para el control de la corrosividad, la actividad fotosintética y el grado de septicidad de las aguas. También esta medición sirve para la determinación de la DBO.

### 7.2 Consideraciones generales

- La solubilidad del oxígeno en el agua varía con la temperatura. En la figura 7.1 se muestran las curvas de solubilidad del O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para ambos gases en agua destilada o con bajo contenido de sólidos en equilibrio con el aire a una presión de 760 mm.
- La solubilidad del oxígeno varía con la salinidad de la misma y es menor en aguas con alto contenido de electrolitos.
- La solubilidad varía directamente con la presión atmosférica a cualquier temperatura dada.
- La ley de Henry's puede ser usada para calcular los porcentajes de saturación de oxígeno en el agua a una temperatura dada.

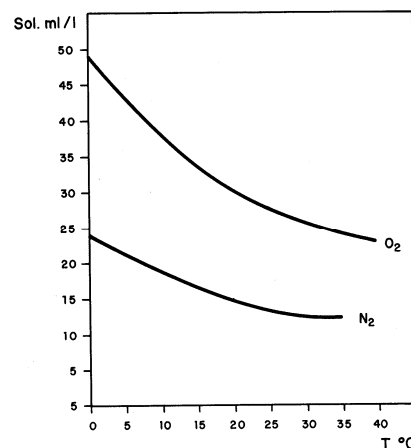


Figura 7.1: Variación de la solubilidad con la temperatura para los gases O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>

Originalmente, la medida del OD se efectuaba sometiendo a calor las muestras para expulsar los gases disueltos y atraparlos en un medio adecuado y luego analizarlos. Estos métodos requerían muestras muy grandes, además de ser muy engorrosos y consumir mucho tiempo.

Actualmente, los procedimientos estándar para determinar el OD son el método Winkler o alguna de sus modificaciones y equipos electrométricos con sensores para la medición directa del OD.

**Cuadro 7.1: Solubilidad del oxígeno en agua dulce**

Temperatura °C	OD mg/L	Temperatura °C	OD mg/L
0	14,60	23	8,56
1	14,19	24	8,40
2	13,81	25	8,24
3	13,44	26	8,09
4	13,09	27	7,95
5	12,75	28	7,81
6	12,43	29	7,67
7	12,12	30	7,54
8	11,83	31	7,41
9	11,55	32	7,28
10	11,27	33	7,16
11	11,01	34	7,05
12	10,76	35	6,93
13	10,52	36	6,82
14	10,29	37	6,71
15	10,07	38	6,61
16	9,85	39	6,51
17	9,65	40	6,41
18	9,45	41	6,31
19	9,26	42	6,22
20	9,07	43	6,13
21	8,90	44	6,04
22	8,72	45	5,95

### **Método electrométrico**

La ventaja del método electrométrico para la medición de OD es:

- Se puede aplicar a una gran variedad de desagües industriales y domésticos.
- Es útil para mediciones de campo.
- Puede ser fácilmente adaptado para un monitoreo continuo.

Los electrodos usados con el medidor electrométrico están protegidos por una membrana plástica permeable al oxígeno que sirve como una barrera contra la difusión de impurezas. Estos electrodos han sido usados en mediciones de OD en lagos, reservorios, efluentes industriales, monitoreo de unidades de lodos activados, estudio de estuarios y oceanografía. La facilidad de su operación, transporte y mantenimiento hacen de estos equipos particularmente convenientes para mediciones de campo, incluyendo aguas contaminadas y coloreadas.

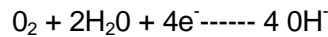
### 7.3 Instrumentos

Existen dos tipos básicos de medidores de oxígeno disuelto, uno basado en una celda tipo polarográfico y el otro en una celda galvánica.

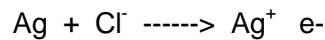
#### 7.3.1 Celda tipo polarográfica

Los componentes y el principio de este tipo de celda se pueden resumir en la siguiente forma:

- Como cátodo de metal inerte de oro o plata y un ánodo de plata, ambos conectados mediante una solución electrolítica, de preferencia de cloruro de potasio.
- La celda y la muestra están separadas por una membrana (de polietileno o de teflón) permeable a gases.
- Cuando se aplica un potencial de 0,5 a 0,8 voltios a través del ánodo y el cátodo. El oxígeno que se difunde a través del electrodo es reducido a iones hidróxilos (OH<sup>-</sup>) en el cátodo de plata, de acuerdo a la siguiente reacción.



- Los electrones necesarios para la reacción anterior provienen de la reacción en el ánodo de plata y por el KCl.



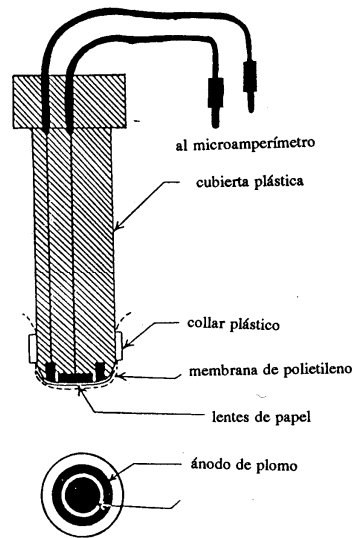
- A una temperatura dada, la corriente que fluye entre el cátodo y el ánodo es directamente proporcional al nivel de oxígeno en la muestra.

#### 7.3.2 Celda tipo galvánica

La celda galvánica para medir oxígeno usa el principio de producción de corriente por la reducción espontánea del oxígeno convertida a concentración de oxígeno. Los componentes y el principio en que se basa esta celda se pueden resumir en lo siguiente:

- La celda tiene un cátodo de plomo y un ánodo de plata; ambos eléctricamente conectados por un electrólito base, tal como el hidróxido de potasio (ver figura 7.2).
- En la celda galvánica se produce un potencial suficiente para reducir el oxígeno sin la necesidad de aplicar un voltaje externo.
- Los instrumentos que emplean este tipo requieren de agitación de las muestras para evitar lecturas bajas, debido al agotamiento del oxígeno por su reducción en el cátodo.





**Figura 7.2: Medidor de oxígeno disuelto tipo galvánico**

### 7.3.3 Electrodo

En el electrodo se puede encontrar los siguientes componentes:

- El sensor propiamente dicho.
- La membrana.
- La solución electrolítica.
- Un dispositivo de agitación de la muestra.

#### *Electrodo de membrana*

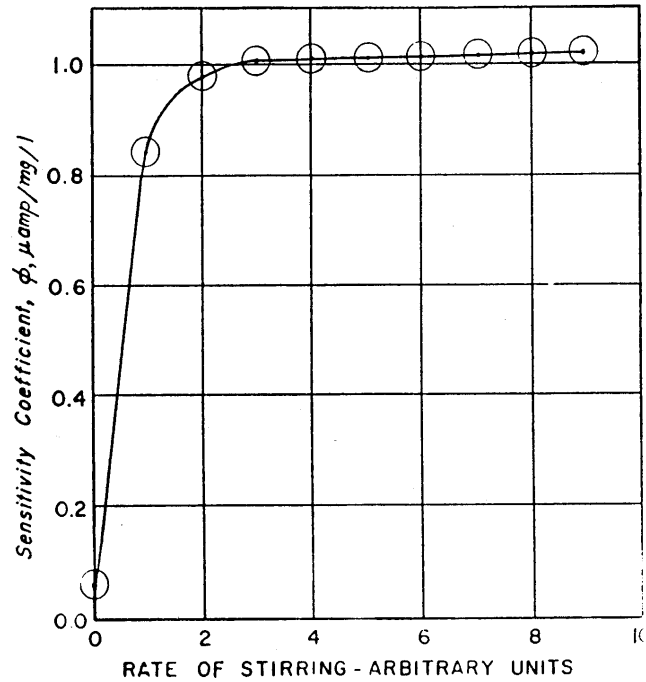
Entre las funciones que tiene la membrana del sensor de oxígeno, se puede distinguir:

- que actúa como una barrera selectiva que separa el elemento sensible de la muestra; en el caso del oxígeno disuelto las de plástico son permeables sólo a las moléculas de oxígeno y permite que éstas se difundan a través de él evitando el daño del elemento sensible.
- el soporte al electrólito en contacto con el sistema del electrodo y permite medir oxígeno en muestras gaseosas, soluciones no acuosas y desagües industriales.
- constituye una capa finita de difusión, cuyo espesor es independiente de la hidrodinámica de la muestra problema.

### 7.3.4 Dispositivo de agitación de la muestra

La medición de oxígeno disuelto con electrodo de membrana requiere de agitación constante de la muestra, para evitar lecturas erráticas.

En la figura 7.3 se aprecia el efecto de agitación de la muestra en la sensibilidad del analizador. Cuando no hay agitación, la sensibilidad es baja; cuando se incrementa la agitación, la sensibilidad se eleva rápidamente hasta alcanzar un valor estable.



**Figura 7.3: Efecto de la agitación sobre la sensibilidad**

#### 7.4 Calibración

Antes de realizar la calibración de un sensor de oxígeno, considerar lo siguiente:

- La solubilidad del oxígeno varía en función de la temperatura.
- Las sales inorgánicas disueltas afectan el rendimiento del sensor de oxígeno. Los sensores con membranas responden a la presión parcial del oxígeno, la cual varía en función del contenido de sales inorgánicas disueltas.

La solubilidad de oxígeno varía con la presión atmosférica.

##### *Ajuste de cero*

Para calibrar el instrumento, ajustar el cero, luego de sumergir el sensor en agua que contiene 1 g de sulfito de sodio y 2 gotas de solución saturada de cloruro de cobalto por litro de agua, con lo cual la lectura no debe dar más de 0,01 mg.O<sub>2</sub>/l.

El valor del oxígeno disuelto usado para calibrar el equipo, se puede obtener por 3 métodos: método Winkler, agua saturada con oxígeno y aire.

*Calibración por el método Winkler*

- Tomar un volumen de agua de una fuente cualquiera y dividirlo en cuatro porciones.
- Determinar la concentración de oxígeno en tres de las porciones, usando la técnica Winkler de titulación y sacar el promedio de los tres valores. Si uno de los valores difiere del otro por más de 0,5 mg/l, descartar este valor y promediar los dos restantes.
- Usar la cuarta porción para calibrar el equipo, llevándolo al valor promedio determinado anteriormente.

*Calibración con agua saturada de oxígeno*

- Saturar con aire un volumen de agua por aeración o agitación, por lo menos 15 minutos y a una temperatura constante.
- Registrar el dato de la temperatura y obtener el valor de OD del cuadro 7.1.
- Determinar la altitud o la presión atmosférica y determinar el factor de corrección por altitud del cuadro 7. 2.
- Multiplicar el valor en mg/l obtenido del cuadro 7.1 por el factor de corrección hallado anteriormente. Usar este valor para la calibración del equipo.

*Calibración con aire*

- Colocar el sensor en aire húmedo o en una botella de DBO que contiene aproximadamente 50 mL de agua, alternativamente se puede envolver el sensor con un trapo húmedo, teniendo cuidado que la tela no toque la membrana.
- Esperar aproximadamente 10 minutos para la estabilización de la temperatura.

**Cuadro 7.2: Corrección por presión atmosférica**

<b>Presión atmosférica mm Hg</b>	<b>Altitud equivalente pies</b>	<b>Factor corrección</b>
775	540	1,02
760	0	1,00
745	542	0,98
730	1094	0,96
714	1688	0,94
699	2274	0,92
684	2864	0,90
669	3466	0,88
654	4082	0,86
638	4756	0,84
623	5403	0,82

Presión atmosférica mm Hg	Altitud equivalente pies	Factor corrección
608	6065	0,80
593	6744	0,78
578	7440	0,76
562	8204	0,74
547	8939	0,72
532	9694	0,70
517	10472	0,68
502	11273	0,66

- Medir la temperatura y determinar el valor de OD del cuadro 7.1.
- Determinar el factor de corrección atmosférica del cuadro 7. 2.
- Multiplicar el valor en mg/l obtenido del cuadro 7.1 por el factor de corrección. Usar este valor para la calibración del equipo.

*Calibración con aire - agua de mar*

- Colocar el sensor en aire húmedo o en una botella de DBO que contiene aproximadamente 50 ml de agua, alternativamente se puede envolver el sensor con un trapo húmedo, cuidando que la tela no toque la membrana.
- Esperar aproximadamente 10 minutos para la estabilización de la temperatura.
- Medir la temperatura y determinar el valor de OD del cuadro 7.3 "Solubilidad del oxígeno en agua de mar".
- Ajustar la lectura en el medidor al valor determinado anteriormente. Esperar dos minutos para verificar la estabilidad de la calibración. Reajustar si es necesario.

De preferencia, calibrar el equipo con una muestra de agua de característica similar a la que se va a medir. Se debe evitar una calibración con el método Winkler cuando se sospecha de la presencia de sustancias interferentes en las muestras problemas.

a). Agua fresca

Para muestras no poluidas y donde están ausentes las sustancias interferentes. Calibrar con la muestra problema o con agua destilada.

b). Agua salina

Calibrar con una muestra de agua de mar o una muestra de agua que contiene una concentración de sal mayor de 1000 mg/l.

c). Agua fresca que contiene contaminantes o sustancias interferentes

Calibrar con agua destilada.

- d). Agua salina que contiene contaminantes o sustancias interferentes

Calibrar con una muestra de agua limpia con un contenido de sal similar al de la muestra, para lo cual se debe agregar una concentración de cloruro de potasio (KCl) al agua destilada para producir la misma conductancia específica de la muestra. Para muestras de agua de mar contaminadas, calibrar con una muestra de agua de mar sin contaminar.

- e) Agua de estuario con contenidos variados de sales

Calibrar con una muestra de agua de mar sin contaminar, agua destilada o agua del grifo. Determinar la concentración de cloruros en la muestra y revisar la calibración para estimar para cambios de solubilidad del oxígeno en el agua de estuario.

#### **7.4.1 Consideraciones teóricas para calibración del electrodo de membrana**

El electrodo de oxígeno mide directamente la concentración de oxígeno (presión parcial del oxígeno).

Bajo condiciones de equilibrio, la presión parcial o actividad del oxígeno en agua saturada con aire es igual al oxígeno en el aire húmedo arriba del agua.

La presión parcial del oxígeno en el aire es la fracción de la presión total ejercida por ese componente (presión total multiplicada por su fracción volumétrica en el aire).

El aire seco contiene cerca de 20,9% de oxígeno y su presión parcial ( $p_{O_2}$ ) varía con la presión barométrica:

$$p_{O_2} = 760 \times 0.209 = 159 \text{ Hg}$$

La máxima cantidad de vapor de agua en el aire (expresado como presión parcial) varía con la temperatura (ver figura 7.5).

Cuando la temperatura del aire se incrementa, el vapor de agua en el aire saturado en agua (aire 100% de humedad relativa) reduce la presión parcial de los otros gases componentes del aire. A 20°C de la presión parcial del oxígeno en el agua saturada con aire es:

$$p_{O_2} = (760 - 17.5) \times 0,209 = 155 \text{ mm}$$

Es importante notar que para cada temperatura, la presión parcial de oxígeno en aire saturado con agua es exactamente la misma que en agua saturada con aire.

Por lo tanto, un electrodo que es estandarizado en términos de presión parcial en aire saturado con agua lleva correctamente la presión parcial de oxígeno disuelto en una muestra de agua.

Una estandarización apropiada también requiere tomar en cuenta la presión barométrica.



**Cuadro 7. 3: Factores de corrección por salinidad (cloruro en mg/L)  
para la solubilidad del oxígeno**

<b>Solubilidad (partes por mil)</b>	<b>Factor de Corrección por Salinidad</b>
0	1,00
2	0,98
4	0,96
6	0,94
8	0,92
10	0,90
12	0,88
14	0,86
16	0,85
18	0,83
20	0,81
22	0,80
24	0,78
26	0,76
28	0,75
30	0,73
35	0,70
40	0,66
45	0,63
50	0,60

**Cuadro 7. 4: Solubilidad del oxígeno en agua de mar  
(Concentración de cloruros 20 000 mg/L)**

Temperatura °C	Solubilidad mg/L	Temperatura °C	Solubilidad mg/L
0	11,41	16	7,91
1	10,11	17	7,78
2	10,83	18	7,61
3	10,56	19	7,47
4	10,30	20	7,33
5	10,05	21	7,20
6	9,82	22	7,07
7	9,59	23	6,95
8	9,37	24	6,83
9	9,16	25	6,71
10	8,96	26	6,60
11	8,77	27	6,49
12	8,58	28	6,38
13	8,41	29	6,28
14	8,24	30	6,18
15	8,07		

Para estandarizar el electrodo en términos de concentración y poder leer directamente oxígeno disuelto en partes por millón (ppm). Se debe tomar en cuenta las siguientes consideraciones, i) la solubilidad del oxígeno en el agua es fuertemente dependiente de la temperatura (ver cuadro 7.5), ii) la solubilidad del oxígeno también depende de la salinidad del agua (ver cuadro 7.2), iii) la estandarización del electrodo en términos de concentración también requiere que se conozca la presión barométrica (ver figura 7.6).

#### **7.4.2 Detección de problemas en la medición de OD**

##### **Calibración inapropiada**

La causa más frecuente de una mala calibración del medidor de oxígeno disuelto es debido al error que se comete al medir el OD de calibración y éste generalmente se puede presentar cuando se usa el método Winkler.

Para minimizar los errores, se debe tener en cuenta lo siguiente: los posibles cambios en la muestra, con el tiempo, el uso de reactivos guardados por mucho tiempo o contaminados y la dificultad en determinar el punto final de la titulación.

Asimismo, durante el proceso de calibración puede darse el caso de la imposibilidad de colocar el medidor al valor determinado, lo cual podría estar relacionado con:

- Insuficiente velocidad de agitación.
- Membrana mal colocada en el sensor o recién cambiada.
- Electrólito agotado.
- Error en la medición de la temperatura.
- Si se chequean y corrigen éstos factores y aún así no se obtiene una buena calibración, solicitar los servicios de personal técnico.



### **Reemplazo inapropiado de la membrana**

Cuando no se coloca bien la membrana y quedan atrapadas burbujas de aire, las lecturas en el medidor presentarán error. Para realizar bien el cambio de membrana, es conveniente practicar la operación, por lo menos, de 5 a 10 veces. Para ello, puede usarse un pedazo de membrana usada.

### **Velocidad de agitación insuficiente**

El uso de agitadores magnéticos en botellas de 300 mL puede causar la formación de un remolino en la muestra y, en este caso, el agua en el centro de la botella estará sometida a una menor velocidad. Otro inconveniente del uso de éstos agitadores es que puede causar calentamiento en la muestra.

Para evitar esos problemas se debe usar un sensor provisto de su propio agitador, en caso que no se disponga de un sensor de este tipo, se puede seguir el siguiente procedimiento: colocar agua en un vaso de 600 a 1000 mL, introducir el sensor en forma vertical con ayuda de un soporte ubicado cerca a las paredes del vaso donde el arremolinamiento es menor que en el centro. Se debe tener cuidado que la punta del sensor esté sumergido por completo para que el remolino que se forme no lo exponga al aire.

### **Pérdida del electrólito**

Durante el uso del electrodo es posible que la membrana, de modo accidental, se agujeree y se formen huecos muy pequeños, no detectables a simple vista y esto cause la pérdida del electrólito. Esto se puede advertir cuando se necesita con más frecuencia de lo usual.

También el anillo "O" colocado sobre la punta para ajustar la membrana sobre el sensor puede perder su tensión original y causar pérdida del electrólito.

La pérdida del electrólito se detecta cuando el equipo pierde sensibilidad, cuando no puede ser calibrado a una apropiada lectura o por una excesiva caída del valor propio de la calibración.

### **Efecto de la presión atmosférica**

Si el valor a ser usado en la calibración es determinado usando la técnica Winkler (a cualquier altitud) no hay necesidad de hacer ninguna corrección por altitud en los otros casos sí.

### **Interferencias**

Los sulfuros y el cloro interfieren en la medición de oxígeno disuelto con sensores de membrana.

#### **- Sulfuro:**

Este compuesto puede ser detectado por su olor característico (huevo podrido) o por un ensayo en papel usando acetato de plomo. Cuando está presente no se debe usar el

sensor de oxígeno porque su valor será cero o cerca a cero. Si por accidente se coloca el sensor en un agua que contiene sulfuros, de inmediato se debe lavar con un chorro de agua destilada o agua del grifo. Si el electrodo de plata se pone oscuro o negro, se debe retirar la membrana y pulir ligeramente con cuidado la plata con un papel toalla seco (no se debe usar abrasivos o agentes limpiadores).

- **Cloro:**

Cuando éste compuesto se encuentra en un nivel de 10 mg/L o mayor, debe ser neutralizado con solución de tiosulfato o arsenito antes de realizar la medición de oxígeno.

- **Algas:**

Si se deja el sensor en ciertos tipos de muestras, puede ocurrir el crecimiento de algas sobre la superficie (punta) del sensor, que interfiere con la precisión de las mediciones. Remover sumergiendo el sensor en un vaso que contiene solución 6N a 8N de ácido clorhídrico por 1-2 minutos, luego lavar con un chorro de agua de caño.

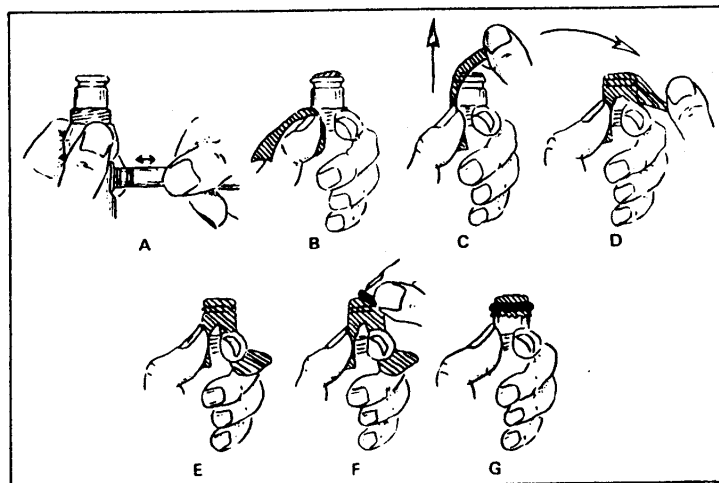
- Si no se dispone de ácido clorhídrico, el limo puede ser removido con papel húmedo o tela y cualquier detergente, pero con mucho cuidado para evitar la pérdida o daño de la membrana.

## **7.5 Mantenimiento**

### **7.5.1 Reemplazo de la membrana**

- El tiempo de vida de la membrana depende del uso. En promedio se debe reemplazar cada 2-4 semanas.
- Asegurar la membrana bajo tu dedo izquierdo. Agregar electrólito al sensor hasta que esté cubierto el cátodo de oro (ver figura 7.6). Manipular la membrana con cuidado, manteniendo limpio y libre de polvo, tocando solamente los terminales (B).
- Con el dedo pulgar y el dedo índice de la otra mano, coger la parte final libre de la membrana (C).
- Usando un movimiento continuo, estirar la membrana para cubrir el sensor (D).
- Asegurar el final de la membrana con el dedo índice de la mano que está sujetando el sensor (E).
- Colocar el anillo "O" sobre la membrana que cubre el sensor. Asegurarse que la membrana no quede arrugada o burbujas de aire atrapadas (F).
- Retirar el exceso de la membrana sobre los costados con una tijera o navaja cortante (G). Chequear que el sensor de temperatura de acero inoxidable no esté cubierto por el exceso de membrana.

- Después de cambiar la membrana, el sensor debe conectarse al microamperímetro y sumergirse en una muestra de agua libre de oxígeno (solución de sulfito de sodio) por unas pocas horas hasta lograr que se estabilice.
- Si el laboratorio dispone de un ohmímetro, es posible chequear los agujeros en la membrana conectando el alambre terminal del ohmímetro al analizador y el otro terminal del ohmímetro se sumerge en la solución problema. Una lectura de resistencia alta, aproximándose al infinito, indica una membrana en buenas condiciones y bien colocada.
- Si el electrólito se ha evaporado y/o una excesiva cantidad de burbujas se forman bajo la membrana o la membrana se ha dañado, nivelar el reservorio con KCl e instalar una membrana nueva.
- También se debe reemplazar la membrana si se observa que las lecturas son erráticas o si la calibración no es estable.
- El electrólito puede prepararse haciendo una solución saturada de KCl grado reactivo y agua destilada, luego diluir esta solución (1:1).



**Figura 7.4: Reemplazo de la membrana**

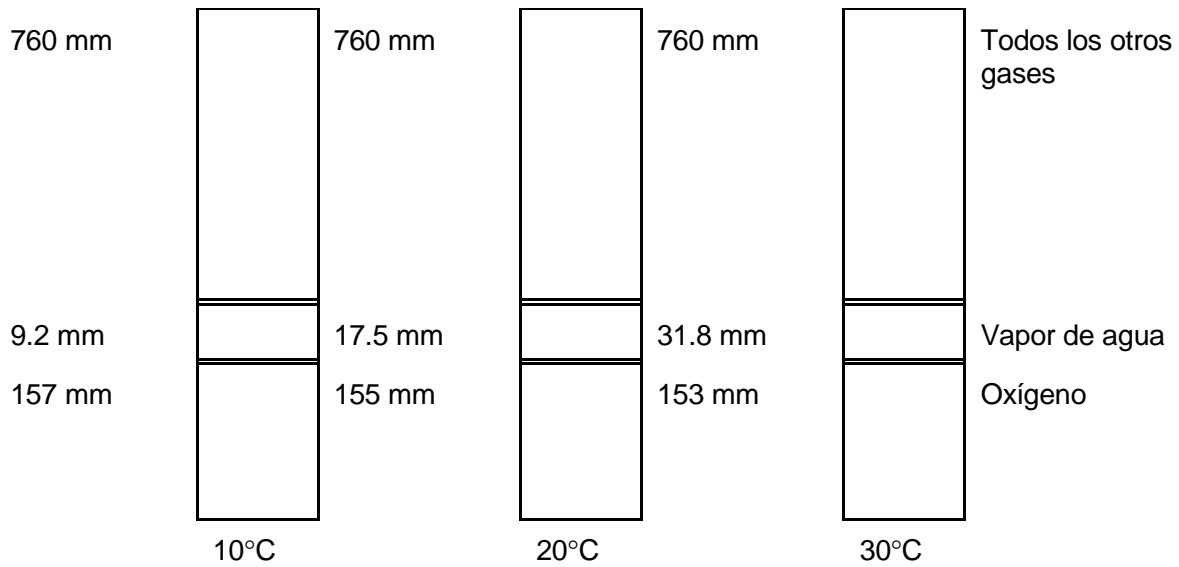
### 7.5.2 Cátodos

- El cátodo de oro debe ser siempre brillante y sin mancha. Si se pone oscuro (el cual puede resultar del contacto con ciertos gases) o plateado (lo que puede resultar de un uso extensivo con una membrana agujereada). Solicitar los servicios del personal técnico especializado. Algunos suministran un kit de reacondicionamiento. Nunca se debe usar abrasivos o sustancias químicas para la limpieza. También es posible que el ánodo de plata pueda contaminarse, lo que causará dificultades para la calibración. En este caso, colocar el sensor toda la noche en una solución de hidróxido de amonio al 3%, lavar luego con agua destilada, recargar el electrólito e instalar una nueva membrana. Si después de

este procedimiento es imposible calibrar, solicitar los servicios de personal técnico para su mantenimiento.

### 7.5.3 Almacenamiento del sensor

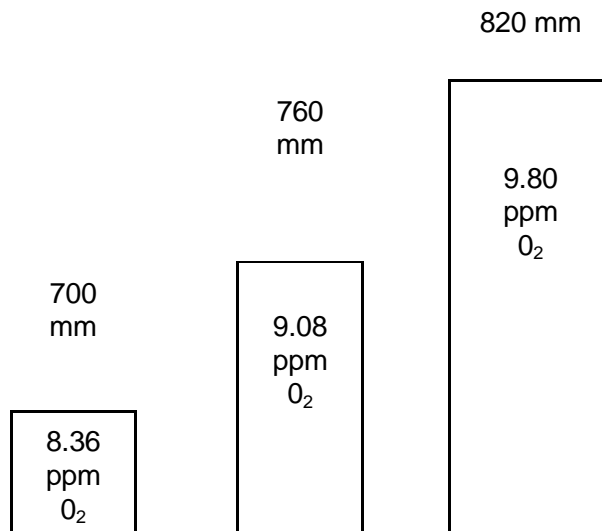
- Para evitar el secado de la solución del electrolito, el sensor no se debe dejar en el aire durante los períodos de almacenamiento.
- Guardarlo en una botella o en un tubo de ensayo que contiene solución de sulfito de sodio o agua de caño, a la cual se le ha agregado unas gotas de formaldehído para prevenir el crecimiento de limo.



**Figura 7.5: Presión parcial del oxígeno en aire saturado con agua (agua saturada con aire) como una función de la temperatura a presión barométrica estándar**

**Cuadro 7.5: Presión parcial del agua y solubilidad del oxígeno en agua a 760 mm como una función de la temperatura**

T (°C)	pH <sub>2</sub> O (mm Hg)	(ppm)
10	9,2	11,28
15	12,8	10,07
20	17,5	9,08
25	23,8	8,26
30	31,8	7,57
35	42,2	6,98
40	55,3	6,47



**Figura 7.6: Concentración del oxígeno disuelto en aire saturado con agua a 20°C como una función de la presión atmosférica**

## 7.6 Bibliografía

Carrit, D.E; Kanwisher, J.W. An electrode system for measuring dissolve oxygen. Analytical Chemistry Vol 31(1), p. 5-10, Jan. 1959.

Instruction manual. Model 97-08 oxygen electrode. Orion Research. 1985.

Maucy, K.H; Westgarth, W.C. A galvanic cell oxygen analyzer. Journal Water Pollution Control Federation Vol 34(10), p. 1037-1051, Oct. 1962.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition. 1992, APHA, AWWA, WEF.

YSI 5730. Dissolved oxygen probe instructions. YSI, Oxygen Incorporated, Yellow Springs, Ohio. 45387 USA. 4500-OG, p. 4.98-4.105.

Delta Scientific Bulletin. Dissolved oxygen meters and accesories models 75 and 85. Bulletin 85 AP, November 1969.

## 8. Espectrofotómetros UV

### 8.1 Introducción

El proceso de un método colorimétrico cuantitativo, es formar un compuesto con características definidas de color, con lo cual se podrá relacionar la intensidad del color producido con la concentración de la muestra y su medición en un espectrofotómetro o comparador de color.

### 8.2 Consideraciones generales

Cuando un haz de luz de longitud de onda definida atraviesa sobre la solución de una sustancia, la fracción de la radiación absorbida, es una función de la concentración de la sustancia en la trayectoria de la luz y del espesor de la muestra.

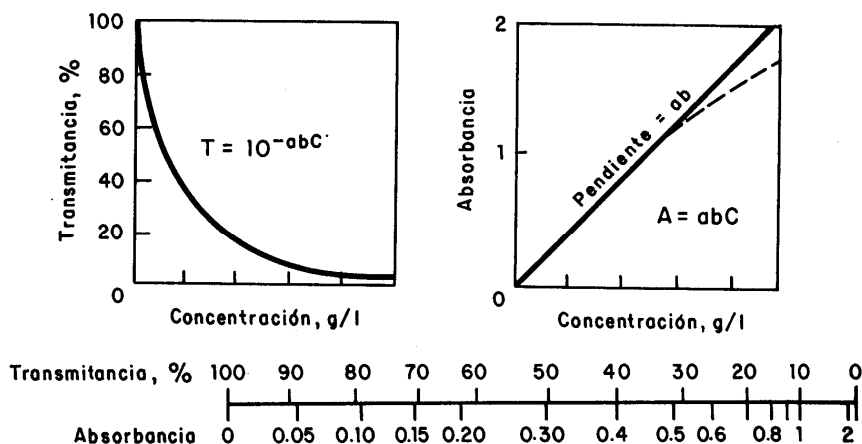
La medición de la absorbancia depende: a) de la naturaleza del medio, es decir, de su composición; b) de la longitud del paso óptico en el medio. Esta dependencia es expresada por la siguiente fórmula:

$$\log \frac{I_0}{I} = abc$$

$I_0$	=	intensidad inicial del haz de luz
$I$	=	intensidad final del haz de luz
$I_0/I$	=	Transmitancia
$\log I_0 - \log I$	=	absorbancia

expresión conocida como la ley combinada de Lambert-Beer, que por lo general se conoce simplemente como ley de Beer. Si la longitud de trayecto en la muestra se expresa en centímetros y la concentración en gramos de absorbente por litro de solución, la constante  $a$ , llamada absorbancia relativa específica o coeficiente de absorción, tiene por unidades  $\text{litro g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Una gráfica de la absorbancia en función de la concentración será una línea recta que pasa a través del origen, tal como se muestra en la figura 8.1. Las escalas de lectura y de medición de los espectrofotómetros suelen estar calibradas para leer absorbancia y/o transmitancia.



**Figura 8.1: Representación de la Ley de Beer y Comparación de las Escalas de Absorbancia y Transmitancia**

### 8.3 Instrumentos

Las partes esenciales de un espectrofotómetro (ver figura 8.2) son:

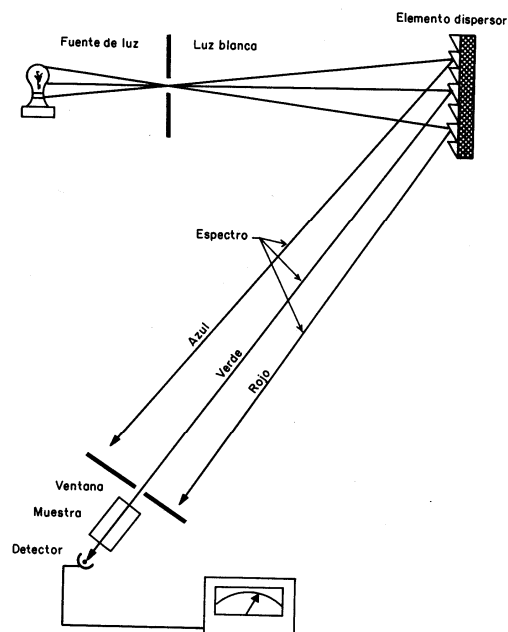
- Fuente de energía radiante
- Monocromador u otro dispositivo para aislar las bandas espectrales de luz
- Celdas (cubetas) para contener la solución que se analiza
- Fotodetector, dispositivo para detectar y medir la energía radiante que pasa a través de la solución que se analiza

#### 8.3.1 Fuente de energía radiante

Las fuentes de radiación en la espectrofotometría de absorción tienen dos funciones básicas. Primero, deben suministrar suficiente energía radiante en la región de longitudes de onda donde se va a medir la absorción. Segundo, deben mantener una intensidad lumínica constante durante todo el intervalo de tiempo en el que se hacen las mediciones de absorción.

Los trabajos en las regiones ultravioleta se llevan a cabo principalmente con lámparas de descarga de hidrógeno o deuterio.

Por debajo de 360 nm estas lámparas proporcionan una radiación continua intensa que satisface la mayor parte de las necesidades de la región ultravioleta. A longitudes de onda superiores a 380 nm la descarga produce líneas de emisión superpuestas al espectro continuo que constituyen una molestia para la operación.



**Figura 8.2. Partes esenciales de un espectrofotómetro**

Las mediciones encima de 360 nm y en el infrarrojo cercano a 2.5  $\mu\text{m}$  se suelen llevar a cabo con lámparas de filamento incandescentes que producen emisiones en estos intervalos.

En estas lámparas el filamento de alambre por lo general es de tungsteno.

La lámpara de tungsteno emite la mayor parte de su energía en el infrarrojo cercano con un máximo de aproximadamente 1000 nm y decae rápidamente en la región ultravioleta, sólo el 15% de la energía radiante queda en la región visible. Frecuentemente se inserta un filtro absorbente de calor o un espejo dicroico frío entre la lámpara y el portamuestras, para eliminar la mayor parte de la radiación infrarroja sin reducir en grado apreciable la energía radiante de longitudes de onda más cortas.

### **8.3.2 Monocromador**

Los métodos espectrofotométricos requieren que se aislen anchuras de bandas de radiación definidas. Para aislar una banda estrecha de longitudes de onda, se utilizan filtros, monocromadores o ambos.

La función principal de un monocromador consiste en proporcionar un haz de energía radiante con valores nominales de longitud de onda y anchura de banda espectral.

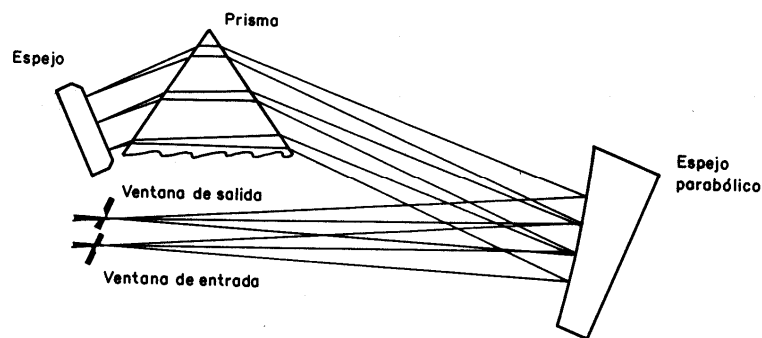
En contraste a un filtro, el monocromador deja una continua variación en longitudes de onda y proporciona radiación de ancho de banda muy estrecho.

Existe una gran cantidad de instrumentación óptica muy versátil que se diseña con



respecto a los monocromadores, el cual consiste en general de:

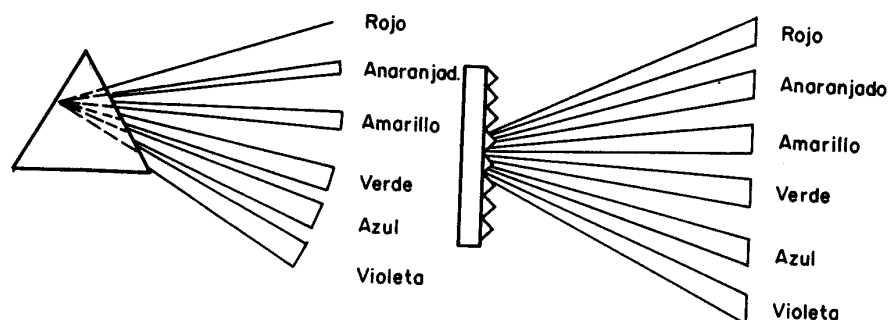
- Una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación.
- Un colimador (espejo o lente) que produce al paralelismo de la luz que separa en la rendija de entrada.
- Un elemento dispersante de la radiación incidente (prisma o rejilla).
- Un colimador (espejo o lente) para reformar las imágenes de la rendija de entrada.
- Una rendija de salida de la banda espectral deseada (ver figura 8.3).



**Figura 8.3: Representación esquemática del monocromador Perkin-Elmer Modelo 137 espectrofotómetro infrarrojo**

#### *Elemento dispersante y ranura*

El elemento dispersante puede ser un prisma o una rejilla de difracción. Un prisma produce una dispersión no lineal de luz, una rejilla produce una dispersión lineal (ver figura 8.4).



**Figura 8.4: Dispersión de prisma vs rejilla de difracción**

Una ranura es usada para seleccionar la longitud de onda deseada para las lecturas de transmitancia. Un instrumento de prisma requiere una ranura variable pero una rejilla usa una ranura fija porque la luz es dispersada linealmente.

### **8.3.3 Compartimiento de muestra**

El compartimiento de la muestra es básicamente un lugar para colocar la muestra bajo investigación, puede variar desde un agujero para una celda o un sistema semiautomático para muestras, la cual aspira, lee y purga una muestra.

Los compartimientos grandes de muestra permiten el uso de celdas de mayor paso de luz (100 mm) lo que incrementa el potencial de sensibilidad del espectrofotómetro. Los sistemas automáticos de muestreo incrementan la precisión de las mediciones porque se eliminan los errores causados por la posición y emparejamiento de la cubeta.

Para trabajos en el rango de longitudes de onda de 340 - 1000 nm se pueden usar cubetas de vidrio, los de cuarzo o sílica que transmiten la luz ultravioleta así como la luz visible pueden ser usados de 200-1000 nm.

### **8.3.4 Detectores**

Un detector es un transductor que transforma la radiación electromagnética en electrones y subsecuentemente en un flujo de corriente en el circuito de lectura. Muchas veces la fotocorriente requiere ser amplificada, es especial cuando se miden niveles bajos de energía radiante. Existen detectores de un solo elemento, tales como celdas fotovoltaicas, fotodiodos de estado sólido, tubos fotoemisores y tubos fotomultiplicadores, así como detectores de multielementos, tales como las redes de detectores de estado sólido.

Las características importantes de cualquier tipo de detector:

- Sensibilidad (mínimo nivel de energía detectable)
- Linealidad de respuesta con la energía de radiación
- Tiempo de respuesta
- Dependencia de la respuesta sobre la frecuencia
- Estabilidad (relativo al nivel de ruido)

## **8.4 Calibración**

Para obtener datos espectrofotométricos previamente se debe seleccionar las condiciones apropiadas de operación del instrumento con la finalidad de garantizar las lecturas obtenidas.

Las condiciones de operación y calibración para un instrumento en particular se obtienen de los manuales proporcionados por los fabricantes.

Los ensayos de operación varían con el diseño del instrumento, pero en general, podrían incluir una medida de los siguientes factores:

- Temperatura del ambiente

- Tiempo de respuesta
- Relación señal ruido
- Repetibilidad mecánica, para instrumentos con sistema de registro
- Exploración de la velocidad

Cada uno de estos factores es importante en la medición de la longitud de onda analítica y de los datos fotométricos, por ejemplo, la temperatura ambiental podría causar cambios en la exactitud y precisión de la longitud de onda, particularmente cuando se usa en el monocromador un prisma de cristal.

#### **8.4.1 Preparación de curvas estándar**

Para los análisis colorimétricos, la curva estándar inicial debe incluir un testigo y una serie de, por lo menos ocho patrones que abarquen la escala completa de concentración que se usa para análisis de muestras de rutina. Durante el trabajo rutinario deben analizarse por lo menos dos estándares (un alto y un bajo) para verificar la curva estándar original.

Asumiendo que la ley de Beer es válido en el método analítico, los estándares deben definir una línea recta cuando se grafica la absorción vs. concentración de solubles. La mejor línea para cubrir los puntos de los datos puede determinarse por el método de mínimos cuadrados.

#### **8.4.2 Testigos en análisis espectrofotométricos**

Para muestras limpias normalmente es suficiente usar un testigo de los reactivos al preparar la curva estándar. Además de proveer en valor de la absorbancia a concentración cero, el testigo de los reactivos puede ser utilizado para la comprobación de la calidad de los reactivos, si se mantiene un registro diario de la absorbancia del testigo vs. agua destilada usada para fijar 100% T en la longitud de onda analítica. A menudo puede reconocerse el deterioro inicial de los reactivos cuando se aprecian cambios en la absorbancia del testigo.

Si la muestra se halla coloreada o turbia pueden producirse errores en la lectura final, que arrojará resultados excesivamente altos. Si se usa una curva estándar y solamente se analizan unas pocas muestras resulta fértil fijar el 000A usando un testigo de la muestra, por ejemplo, cada muestra mezclada con un volumen de agua destilada igual al volumen de los reactivos. Cuando se analizan muchas muestras a la vez el testigo de la muestra se lee mejor después de fijar el 000A con agua destilada. El testigo de la muestra se resta entonces de cada valor de reacción de muestra antes de leerse el resultado en la curva estándar, de acuerdo a lo indicado en la figura 8.5.

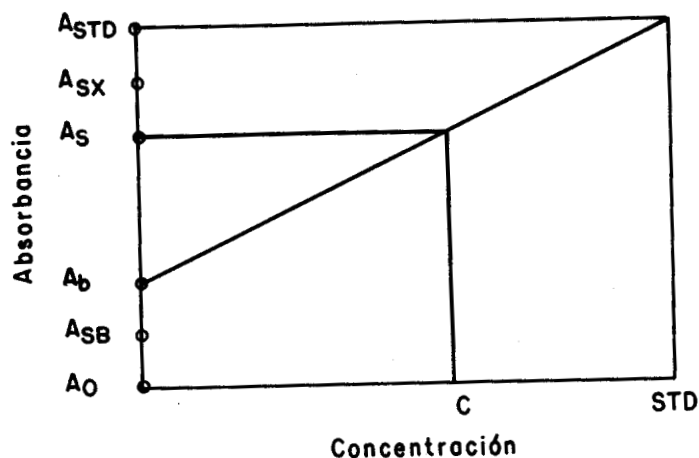


Figura 8.5; Relación entre testigos y curva de calibración

### 8.4.3 Fuentes de error en las mediciones espectrofotométricas

En trabajos cuantitativos fotométricos, el indicador más útil de error es la ley de Beer. La evidencia será la producción de una curva no lineal cuando una serie de absorbancias a una determinada longitud de onda es ploteada contra la concentración. (ver figura 8.6).

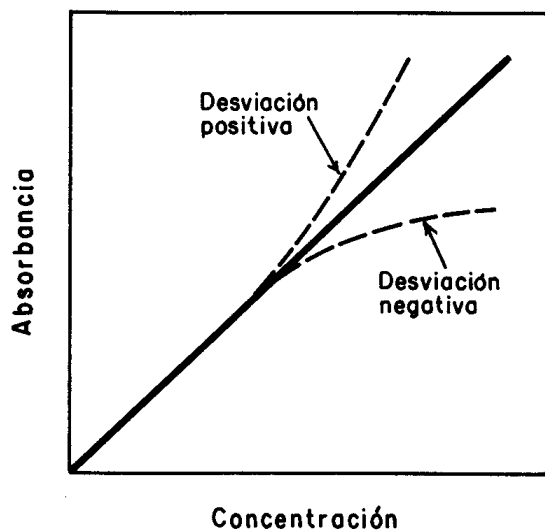
Tales desviaciones pueden ser clasificadas como positivas o negativas.

#### Errores de origen químico

Entre las fuentes de error de origen químico se pueden citar: el pH no controlado, la variación de temperatura, la presencia de impurezas, y el cambio de solvente, éstos pueden dar desviaciones positivas o negativas de la ley de Beer. Las variables producen efectos en el equilibrio de especies disueltas.

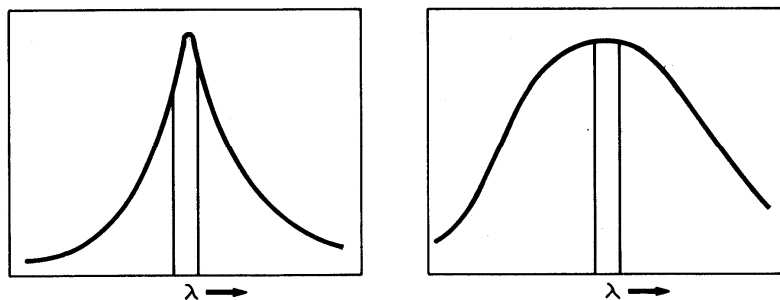
#### Errores de origen instrumental

Estos errores no son fácilmente detectables y entre ellos se puede citar: radiación no suficientemente monocromática, la presencia de radiación espuria, fatiga de las fotoceldas, fluctuaciones en la fuente, pérdida de la calibración de la longitud de onda. Estos errores se pueden mantener bajo control realizando chequeos iniciales y calibración de rutina. El efecto de una radiación no suficientemente monocromática depende de la sustancia investigada.



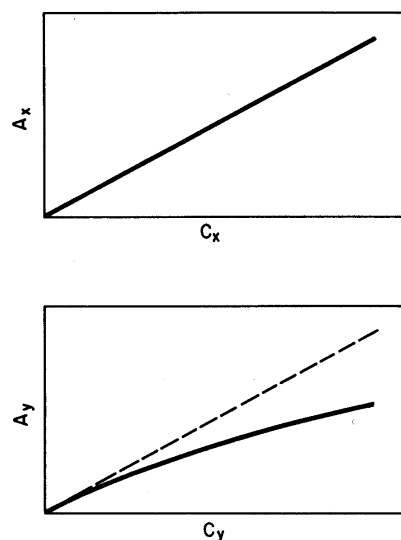
**Figura 8.6: Tipos de desvío de la Ley de Beer**

Por ejemplo, si se miden en un mismo espectrofotómetro dos sustancias X e Y y se obtienen bandas de absorción como las mostradas en la figura 8.7, las medidas realizadas en X (con una banda de absorción ancha) la radiación puede considerarse monocromática.



**Figura 8.7: Comparación de ancho de banda espectral (área sombreada) con la banda de absorción**

En el caso de Y (en una banda de absorción estrecha) el valor de E varía marcadamente



**Figura 8.8: Efecto del ancho de banda espectral**

dentro de la banda espectral utilizada para la medición. Estas observaciones pueden dar lugar al siguiente resultado: X cumple con la ley de Beer pero Y no lo hace; sin embargo, debe recalcarse que no hay una desviación real de dicha ley sino tan solo una desviación aparente debido al uso de radiación heterocromática. En la figura 8.8 se muestra este efecto que es completamente general. Al aumentar  $C_x$  aumenta proporcionalmente  $A_x$ , pero al aumentar  $C_y$  la relación no es lineal y la curva tiende hacia el eje horizontal. Para poder hacer un buen análisis de esta parte hay que tener presente que el ancho de la banda espectral depende principalmente de dos magnitudes, uno es la dispersión del instrumento en la ranura de salida y el otro el ancho de la ranura de salida y la dispersión depende del elemento dispersante utilizado.

El mismo efecto se produce en las curvas A y C de la figura 8.8 en instrumentos con cantidades apreciables de radiación espuria. Esta es radiación de longitud de onda distinta de la deseada que pasa a través de la ranura de salida. Proviene, en general, de reflexiones en el monocromador y su valor depende críticamente del diseño óptico. En los modernos monocromadores dobles (dos elementos dispersantes en serie) la cantidad de radiación espuria es muy pequeña.

### **Error por fluorescencia**

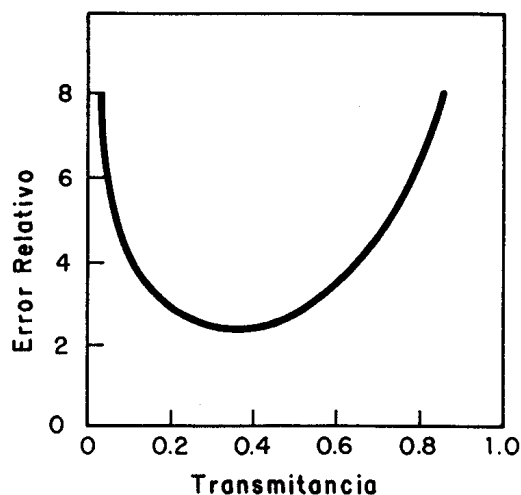
Si la mezcla bajo estudio fotométrico florece bajo la iluminación incidente, la radiación fluorescente producirá un error exactamente igual a la que se induce por radiación espuria.

Como la fluorescencia es de mayor longitud de onda que la radiación incidente, a menudo puede ser absorbida por un filtro apropiado colocado antes del receptor.

### **Ancho de celda y concentración óptima**

Para cada tipo de dispositivo y procedimiento fotométrico es posible determinar el rango de valores óptimos de transmitancia, lo cual permitirá calcular para un análisis en particular el rango de concentraciones más favorables y el ancho de celda a ser usado.

En la figura 8.9 se puede observar que los mejores resultados analíticos se pueden obtener si la transmitancia es mantenida en el rango de 0,2 a 0,65 (20 a 65% de transmisión). De acuerdo a estos se ajustará la concentración de la muestra y el ancho de la celda.



**Figura 8.9: Error Relativo  $0.4343 (T \text{ Log } T)^{-1}$  en la concentración registrada en la incertidumbre instrumental en la transmitancia (dt constante)**

### **Análisis de trazas y de soluciones concentradas**

Los análisis de soluciones concentradas ( $T < 0.1$ ) o soluciones muy diluidas ( $T$  alrededor 1) están sujetos a grandes errores instrumentales, como no es posible ajustar la concentración dentro del rango óptimo, se puede modificar el procedimiento experimental para asegurar una mayor precisión analítica. El resultado es un procedimiento "generalizado" (no la ley de Beer) y se puede usar si se dispone de un equipo donde una o más de lo siguiente es variable: ancho de ranura (slit) o intensidad de la fuente.

Este procedimiento difiere en la manera de definir el 0% T o el 100% T. En análisis para trazar (ver figura 8.10) la puesta en cero es alterado de modo que ya no corresponde a la respuesta cuando no cae iluminación en el receptor, sino que es determinado por la respuesta de una solución estándar del análisis de interés, pero en mayor concentración que la de se espera encontrar, el 100 se ajusta con el solvente puro.

Para el análisis de soluciones muy concentradas, el 100 se ajusta con una solución estándar diluida del analito de interés diluida.

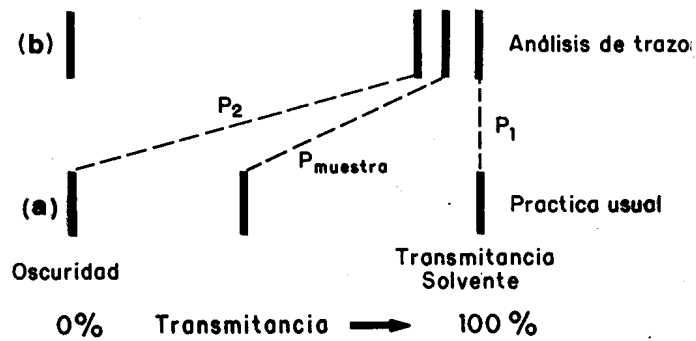


Figura 8.10: Comparación cuantitativa de métodos de absorción fotométrica

#### Otras fuentes de error

- También puede introducirse errores en las mediciones fotométricas cuando la solución problema y la solución de referencia no están a la misma temperatura.
- Cuando las celdas de absorción no están adecuadamente limpias así mismo si no se ha controlado su transmisión en el intervalo de longitudes de onda donde se utilizaran.
- Otro factor que afecta la precisión es la ubicación de las celdas de forma no correcta y reproducible, exactamente en ángulo recto con el rayo.
- Si el rayo no es perpendicular a la ventana de la celda, el camino óptico a través de la misma es más largo que el valor correcto (ver figura 8.11).

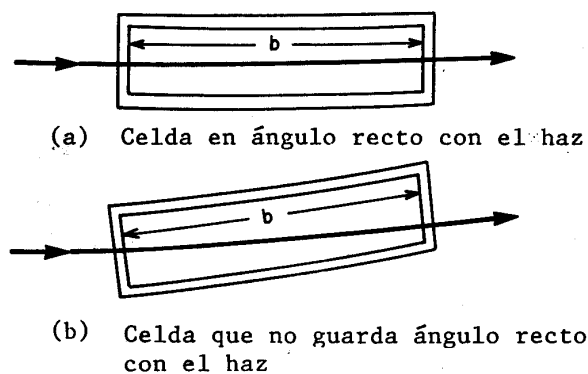


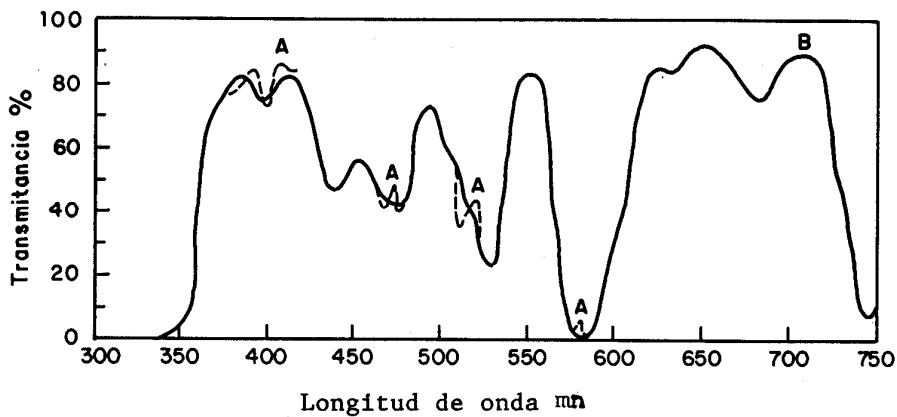
Figura 8.11: Si la celda no está en ángulo recto con el rayo, el camino óptico es más largo que el valor correcto



## 8.5 Mantenimiento

### 8.5.1 Calibración de la longitud de onda

El control de la longitud de onda de un monocromador puede ser estandarizado usando un espectro de absorción o de emisión conocido. Por ejemplo, en el rango visible se puede emplear la transmisión de una pieza de vidrio didymium corning 5120. El espectro del didymium es mostrado en la figura 8.12.



**Figura 8.12: Espectro de absorción del vidrio de Didymio Corni**

En el UV se usa el espectro de emisión producido por una lámpara de vapor de mercurio.

Si no se dispone del filtro de didymium usar una solución de cobalto para la calibración de la longitud de onda en el rango visible.

#### *Procedimiento*

- Solución de ácido clorhídrico al 1%. Colocar 400 mL de agua destilada en un frasco volumétrico de 1000 mL. Agregar despacio y con cuidado 10 mL de ácido clorhídrico (grado ACS), mezclar y completar el volumen con agua destilada.
- Solución stock de cloruro de cobalto.

Colocar 22-23 g de cloruro de cobalto (grado ACS) en un frasco volumétrico de 1000 mL. Disolver y completar el volumen con solución de ácido clorhídrico al 1%.

Chequeo con la solución de cobalto.

1. Colocar a la longitud de onda de 500 nm
2. Ajustar el equipo a cero con el control cero
3. Colocar agua destilada y ajustar a 100% T

- Colocar la solución stock de cloruro de cobalto y leer el % T.

Repetir los pasos del 2 al 4 a 505, 510 y 515 y 520 nm. El instrumento se encuentra en su propia calibración cuando la absorbancia máxima (mínima transmitancia) ocurren entre 505 y 515 nm. Los valores de absorbancia específicos no tienen importancia.

### **8.5.2 Calibración fotométrica**

#### *Linealidad de la relación absorbancia-concentración*

Es un método espectrofotométrico los datos fotométricos son usados para determinar concentraciones, por lo que es necesario establecer la relación entre la absorbancia y concentración y determinar el rango sobre el cual esta relación puede ser considerada lineal.

En muchos análisis donde la banda de absorción está completamente resuelta, existirá una relación lineal entre la absorbancia medida y la concentración.

El rango sobre el cual esa relación es lineal es determinada en parte por la performance del sistema fotométrico: un análisis donde la banda de absorción no está completamente resuelta o el estado del componente de absorción cambia con la concentración, la relación entre absorbancia y concentración puede no ser lineal.

#### *Procedimiento de medición de la linealidad*

- Preparar una curva analítica de trabajo para determinar el rango sobre el cual la fotometría es lineal en un análisis en particular.
- Para cada componente a ser determinado por un método espectrofotométrico preparar al menos tres muestras conteniendo ese componente en concentraciones que cubran el rango para el cual el método será aplicado. Medir las absorbancia de las muestras a la longitud de onda analítica. Preparar un set adicional de tres muestras para obtener otro set independiente de datos.
- Hacer un gráfico colocando las absorbancias en la ordenada y la concentración en la abcisa. El rango de concentraciones y absorbancias sobre el cual se obtiene una línea recta representa el rango sobre el cual se pueden realizar cálculos lineales apropiados.

#### *Chequeo de la linealidad fotométrica a 350 nm*

- Usar una solución de dicromato de potasio, esta sal deberá ser pura, de grado reactivo y secada a peso constante a aproximadamente 100°C durante 2-4 horas. Pesar 1,0 g y diluir en un frasco volumétrico de 1000 mL con solución 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Se pueden usar diluciones cuidadosamente preparadas para comprobar el lineamiento: diluir 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 175 mL de la solución estándar a 1000 mL con solución 0,01 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esto da soluciones de dicromato con concentraciones (c) = 0,25; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 y 0,175 g/l.

- El lineamiento espectrofotométrico está indicado por el de la curva estándar del dicromato (A vs C) a 350 nm. Para el blanco de reactivos usar solución 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para fijar 0.000 A.
- La exactitud espectrofotométrica se indica al obtener la absorción real de cada dilución de dicromato que se puede predecir por el coeficiente de absortividad del dicromato,  $a = 10,72 \text{ l/g} \cdot \text{cm}$ ,  $A = 10,72 \times \text{paso de luz en cm} \times C$ .

### **8.5.3 Ancho de banda espectral**

Selección del ancho de banda:

- Uno de los parámetros más importantes que el analista debe seleccionar es el ancho de banda espectral. Muchos factores en el diseño instrumental influyen en la selección y por eso se hace necesario un análisis para determinar el óptimo ancho de banda para un análisis e instrumento en particular.
- El ancho óptimo de la ranura puede ser determinado por las características espectrales de la muestra y la dispersión del instrumento usado. El ancho de ranura más estrecho que puede usarse es el que pueda dar una aceptable relación señal ruido. Donde la resolución del instrumento es más que adecuada, la relación señal ruido es maximizada.
- El analista debe evaluar el efecto que el ancho de ranura tiene sobre la resolución. La forma preferida de expresar resolución es en términos de ancho de banda espectral.

Procedimiento de medición:

- A cada longitud de onda analítica, registrar el ancho de ranura usado en milímetros y obtener de la literatura proporcionada por los fabricantes la dispersión lineal en milímetros por unidad de longitud de onda o su recíproca unidades de longitud de onda por milímetro.
- Calcular el ancho de ranura espectral multiplicando el ancho de ranura en milímetros por la dispersión lineal recíproca en unidades de longitud de onda por milímetro.

### **8.5.4 Celdas de absorción**

- El analista necesita determinar que la celda de absorción sirve solamente como un portador para la muestra y no contribuye a la absorbancia medida de la muestra.
- Para trabajos precisos, desde que existen solamente pequeñas diferencias entre celdas, éstas podrán ser siempre colocadas en la misma manera en el compartimiento y el compartimiento colocado en la misma manera en el instrumento.
- La causa más común para marcadas diferencias entre celdas de absorción es la suciedad en las ventanas si las celdas no están enjuagadas convenientemente o si la solución de enjuague deja un residuo de evaporación, se puede formar una película sobre las ventanas, la cual va a absorber parte de la energía radiante.

### *Celdas para región ultravioleta visible e infrarrojo cercano*

- Las celdas más comunes usadas en la región espectral son las de 1 cm de paso de luz con ventanas de vidrio o sílice. Las de cuarzo son útiles en la región ultravioleta y para trabajos en el rango visible de 350 a 820 nm se puede usar celdas de vidrio. También se encuentran celdas de plástico, pero por ser su calidad variable no son muy recomendadas.
- Como práctica rutinaria se debe medir la transmisión relativa de las dos celdas, llenas ambas con solvente antes de cada experiencia, para corregir cualquier diferencia en la transmisión.

Tales diferencias en la transmisión de celdas no son extrañas a las longitudes de onda más cortas en el UV y siempre se les debe controlar.

### *Limpieza de las celdas*

Las celdas deben mantenerse escrupulosamente limpias, sin manchas, huellas digitales, raspaduras, etc.

Agua destilada y metanol grado reactivo son solventes adecuados para lavar las celdas.

Si la celda está sucia, puede ser lavada por empapamiento en agua o en detergente aniónico suave. Si el residuo persiste, se puede usar una mezcla de 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado, 3 volúmenes de agua y 4 volúmenes de metanol. (Preparar esta mezcla en una campana extractora).

Para celdas de sílice fundida, usar una solución de ácido crómico para la limpieza, pero se debe tener cuidado de lavar la celda con abundante agua inmediatamente después de retirar de la solución de limpieza.

Se debe evitar el uso de soluciones alcalinas, detergentes que contienen "blanqueadores ópticos", polvos abrasivos, fluoruros y otros que podrán dañar las ventanas ópticas.

## **8.6 Bibliografía**

CEPIS. Criteria for laboratory equipment, evaluation and selection - 19.

Ewing, G.W. Instrumental methods of chemical analysis. 2nd. ed., s.l., Instituto del Libro, 1969. 454 p.

Operator's manual. The Bausch & Lomb Spectronic 20. Spectrophotometer. Sixth Edition. 1975.

WHO. Establishing and equipping water laboratories in developing countries. PEP 186-2. Geneva, 1986.

## 9. Espectrofotómetros de absorción atómica

### 9.1 Introducción

Conceptualmente, la absorción atómica es análoga a la absorción molecular. Los átomos de todos los elementos pueden absorber radiación en longitudes de onda muy estrechas, cuando el elemento está químicamente no ligado en el estado atómico libre y, preferiblemente, en el estado de energía fundamental o cero. Para la mayoría de elementos, este requisito necesita la vaporización de la muestra que contiene el elemento, en alguna forma.

El procedimiento más común es aspirar una muestra líquida en una llama, similar al análisis de emisión de llama, excepto que la luz absorbida por átomos en estado fundamental en la llama es medida en lugar de la luz emitida por átomos, estimulados por el retorno a estados de energía más bajos.

### 9.2 Consideraciones generales

La espectrofotometría atómica se basa en la interacción de la energía radiante (fotones) sobre la materia (moléculas: átomos unidos o átomos liberados).

De acuerdo al tipo de energía radiante que se utilice, se trabajará en el rango ultravioleta o en el rango visible. Así mismo, de acuerdo en qué forma se encuentre la materia, se tratará de espectroscopía molecular o espectroscopía atómica.

La espectroscopía atómica ha desarrollado tres técnicas diferentes:

- a. Espectroscopia de emisión; por la cual luego de excitar el átomo, se mide la energía emitida al volver a su estado basal (ver figura 9.1).

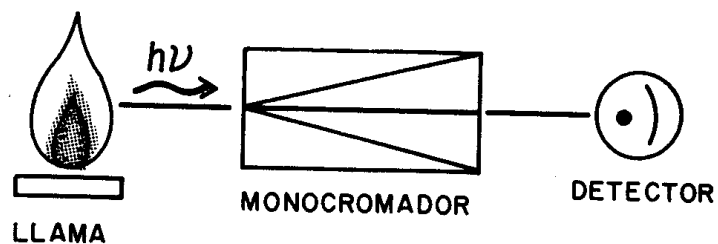


Figura 9.1: Emisión atómica

- b. Espectroscopía por absorción; por la cual se hace llegar una energía radiante de intensidad conocida que sea capaz de excitar a los átomos de un determinado elemento. Luego se mide la disminución que se produce en la intensidad (ver figura 9.2).

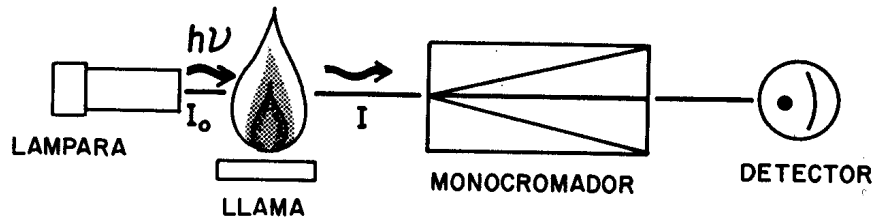


Figura 9.2: Absorción atómica

- c. Espectroscopía de fluorescencia; en esta técnica se emplean elementos de absorción y elementos de emisión y se aplica a determinados elementos que tienen característica de fluorecer. Se hace llegar una radiación específica al elemento que se analiza; los electrones excitados van a volver por etapas a su estado fundamental, emitiendo cada uno de ellos una radiación diferente de la que absorbió. Luego se mide la intensidad de la radiación emitida (ver figura 9.3).

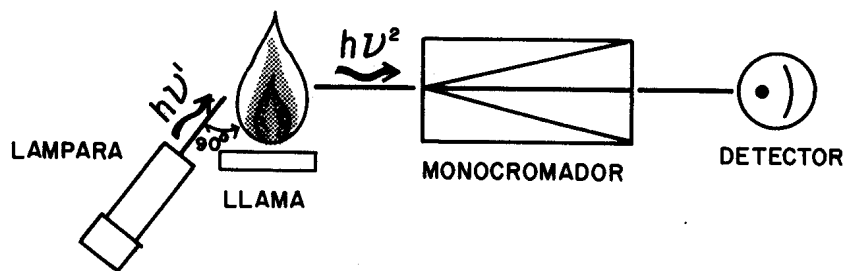


Figura 9.3: Fluorescencia atómica

En la técnica de absorción atómica, a los átomos liberados y en su estado fundamental se les hace llegar una radiación específica, midiéndose la intensidad de esta radiación después de pasar por los átomos del analito que se analiza, siendo la disminución proporcional a la concentración de estos átomos.

Si colocamos una solución con el analito que queremos analizar, en una llama o en un tubo, calentando externamente se producirá el rompimiento de los enlaces de los átomos y se formará una nube de estos átomos; con una energía adicional los átomos se excitarán:

$$E = \frac{Kc}{\lambda}$$

E	=	energía
$\lambda$	=	longitud de onda
K	=	constante de Plack
c	=	velocidad de la luz

En absorción atómica, el cambio más empleado en una excitación es al primer nivel de

excitación.

$$\lambda_{o \rightarrow 1} = \frac{Kc}{E_{o \rightarrow 1}}$$

Si E es pequeño  $\lambda$  es grande

Si E es grande  $\lambda$  es muy pequeño

Para los elementos no metálicos la energía  $E_{o \rightarrow 1}$  es muy grande, por lo tanto la longitud de onda asociada con ese cambio será muy pequeña en valores menores a 190 nm, es decir en el ultra violeta lejano, lo que crea una serie de problemas instrumentales. En cambio para los elementos metálicos o semi metálicos el valor  $E_{o \rightarrow 1}$  es pequeño y, en consecuencia, la longitud de onda asociada es grande en el rango de 190 a 900 nm; lo que se puede realizar instrumentalmente.

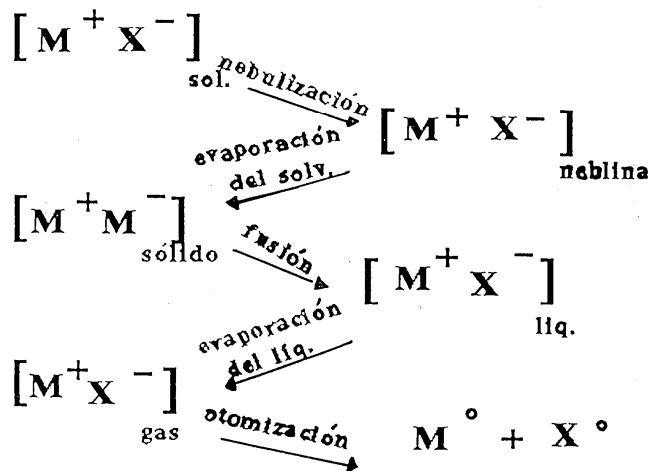
El elemento que se analiza no absorbe una sola radiación sino una banda de radiaciones, esto se origina en los choques que sufren los átomos al estar en la nube de átomos. Esta banda de radiaciones, que es absorbida por el elemento, se llama línea de resonancia. Un átomo puede tener varias líneas de resonancia. Para producir la radiación específica para un elemento se utiliza un accesorio que contenga el elemento que se analiza. En este accesorio se excitan los átomos correspondientes, los mismos que al volver a su estado fundamental emitirán un haz de radiación específica al elemento de interés.

Etapas de separación de los átomos de sus enlaces en la llama.

Se tiene una sal:  $[M^+ X^-]$  en solución

En la etapa de nebulización se producen partículas líquidas de diferente tamaño. En los procesos de absorción atómica, sólo se permite llegar a la llama partículas menores de 20 micras, porque las mayores podrían llegar a bajar la temperatura de la llama. Como

### Etapas de separación de los átomos



consecuencia de esto, sólo el 10% de la muestra inicial llega al quemador.

#### *Relación entre absorción atómica y concentración*

Un haz de luz será parcialmente absorbido cuando pasa a través de un medio que contiene gran cantidad de átomos en estado basal. El grado de absorción depende de la concentración de los átomos. Cuando una luz de una intensidad  $I_0$  se hace incidir sobre un medio cerrado con una longitud  $b$ , la cual contiene átomos de una concentración  $c$ , la intensidad de la luz se reducirá a  $I$ , lo que se aprecia en la siguiente ecuación:

$$I = I_0 \times e^{-kbc}$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = kbc$$

donde  $K$  es la constante de proporcionalidad.

El término  $-\log I/I_0$  se denomina absorbancia ( $A$ )

Luego  $A = kbc$

Esta ecuación es llamada Ley de Lambert y Beer.

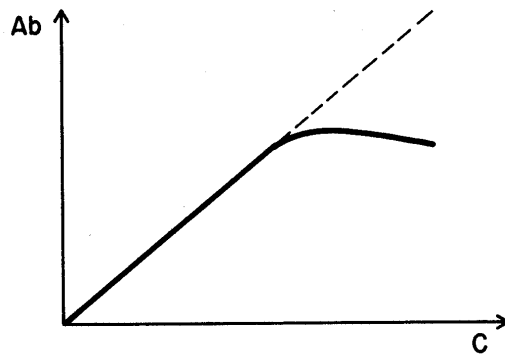
La llama debe ser estable, porque de no ser así, se produciría variaciones en " $b$ ", lo que llevaría a variaciones en el valor de la absorbancia.

La ecuación de Lambert y Beer indica una recta que debe pasar por el origen de coordenadas.

En la realidad, por la precisión puede ser que esto no suceda; en algunos casos se debe a errores de operación, por lo que se tiene que recurrir a procedimientos estadísticos para determinar la causa que la recta no pase por el centro de coordenadas.

Para cada elemento y cada instrumento se obtiene una linealidad en la relación absorbancia-concentración, pero a determinada concentración se pierde esta linealidad (ver figura 9.4).





**Figura 9.4. Concentración versus absorbancia**

La pérdida de linealidad se puede deber a la alta concentración del analito o a problemas instrumentales; en este último caso, los instrumentos modernos están equipados con microcomputadoras que permiten trabajar en el rango no lineal.

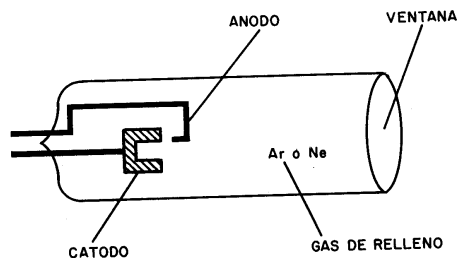
### 9.3 Instrumentos

Componentes básicos

- a. Fuente de emisión.- Las fuentes más comunes usadas en absorción atómica son la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de descarga sin electrodos.

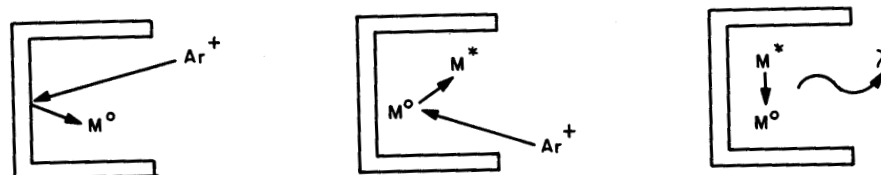
*Lámpara de cátodo hueco*

En este tipo de lámpara el cátodo es un cilindro hueco del metal cuyo espectro debe producirse. El ánodo y el cátodo están encerrados en un cilindro de vidrio lleno de neón o argón a baja presión. Al extremo del cilindro se ha colocado una ventana transparente a la radiación emitida (ver figura 9.5).



**Figura 9.5: Lámpara de cátodo hueco**

El proceso de emisión se ilustra en la figura 9.6.



**Figura 9.6: Proceso de emisión**

De lo anterior se deduce que la lámpara de cátodo hueco tiene una vida limitada por dos razones, la primera es que los átomos desalojados ya no regresan al cátodo y el segundo es que los iones del gas de relleno quedan ionizados.

Para elementos volátiles como el As, Se y Ge la vida media de la lámpara se reduce más rápidamente debido a la evaporación de éstos durante el uso.

Los problemas derivados del envejecimiento de una lámpara son:

1. No se produce la emisión (el gas de relleno se ha ionizado completamente)
2. Baja intensidad de la lámpara (desgaste del material del cátodo)
3. Baja sensibilidad, que se produce por la liberación de hidrógeno que está presente en muchos materiales que forman los cátodos. Este hidrógeno en uso normal se acumula en la parte posterior del cátodo, pero si la lámpara no funciona por un cierto tiempo, se difunde hacia el gas de relleno de tal forma que cuando se emplea la lámpara se produce el espectro continuo de hidrógeno que baja la sensibilidad de la lámpara.

Para evitar esto se construyen los ánodos con titanio y se pasa una corriente muy baja que invierte la polaridad de los electrodos, fijándose el hidrógeno en el titanio. De esta forma la lámpara queda expedita para su uso.

#### *Lámparas multielementos*

En este tipo de lámparas el cátodo se ha construido de una mezcla o aleación de varios metales. En la actualidad se tiene una amplia gama de combinaciones de elementos, así se tienen lámparas desde dos hasta siete elementos.

Un problema con este tipo de lámparas es que el cátodo se optimiza para cada elemento; no así para varios.

Se ha observado que la sensibilidad para algunos elementos de este tipo de lámparas disminuye comparándola con una lámpara individual.

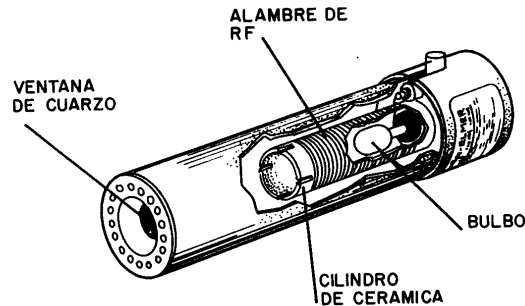
#### *Corriente empleada en la lámpara de cátodo hueco*

Cada lámpara tiene un valor óptimo, varía de 3 mA a 50 mA. La corriente que se aplica a una lámpara es característica para cada elemento. La corriente es un parámetro crítico; existe un valor óptimo que tiene una buena señal sin mucho ruido electrónico y largo tiempo de vida. Si se usa un valor mayor, disminuye la sensibilidad, lo mismo que el tiempo de vida de la lámpara, mientras que a valores más bajos que el óptimo se tendría una señal luminosa difícil de medir. El valor óptimo se puede encontrar tomando 1/2 o 1/3 del valor máximo recomendado para la lámpara.

#### *Lámpara de descarga sin electrodos*

Consiste en un bulbo de cuarzo que contiene el elemento o sal del mismo, en una atmósfera de gas inerte. El bulbo se encuentra en el interior de un cilindro cerámico sobre el cual se ha enrollado una antena que genera una radio frecuencia. Cuando se aplica

un campo RF de suficiente potencia, la energía asociada con él vaporizará y excitará los átomos en el interior del bulbo, emitiendo un espectro característico que es mucho más intenso que el que produce una lámpara de cátodo hueco (ver figura 9.7). Se recomienda el uso de este tipo de lámparas para elementos volátiles como As, Se, P.



**Figura 9.7: Lámpara de descarga sin electrodos**

b. Sistema de nebulización y quemador

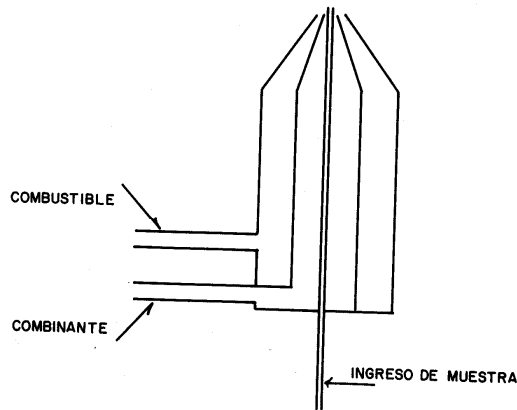
En el análisis por absorción atómica, una parte crítica es reducir la muestra aspirada a partículas muy pequeñas, vaporizarla y dispersarlo en el haz de radiación de tal manera que su número se relacionará con su concentración en la muestra. Se han investigado una serie de dispositivos entre los que se tiene: 1) hornos, en los cuales la muestra es evaporada a alta temperatura; 2) arcos eléctricos y chispa, en los cuales la muestra ya sea sólida o líquida está sujeta a alta corriente o alto potencial, alternando corriente de chispa; 3) dispositivos de chisporroteo, en los cuales la muestra que se retiene sobre un cátodo es bombardeada por iones positivos de un gas y; 4) atomización de llama, en la cual la muestra es dispersada en el gas de la llama de un quemador. En la actualidad, la técnica más práctica y más empleada por los fabricantes de equipos es la de atomización en la llama.

Este sistema debe tener los siguientes requisitos:

- Debe ser constante y estable
- No debe estar sujeto a correcciones
- Debe dejar pasar soluciones concentradas sin producir interrupciones en el sistema
- Debe responder rápidamente

Existen dos tipos de quemadores:

Consumo total.- La muestra se introduce a la base de la llama por la aspiración que crea el proceso de combustión de los gases (el gas oxidante puede ser aire, oxígeno u óxido nítrico) y el gas combustible hidrógeno, acetileno, butano, etc.



**Figura 9.8: Quemador de consumo total**

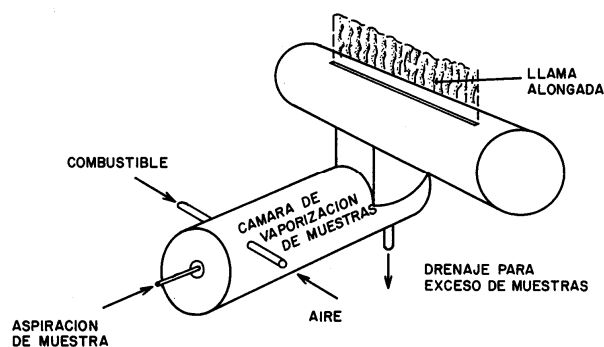
Desventajas:

- La temperatura de la llama disminuye por la gran cantidad de solvente que se tiene que evaporar
- Gran turbulencia en la llama
- No existe un paso de luz muy pequeño

Ventajas:

- Se tiene gran cantidad de átomos del analito disponible para el análisis
- No existe necesidad de controlar una contra presión en el quemador.

Premezcla.- Es completamente diferente a la anterior, en su diseño se incorporan dos pasos consecutivos distintos que son la nebulización y la atomización de la muestra. Utiliza los mismos gases que el quemador de consumo total, pero en este caso la muestra es aspirada a presión a la cámara, donde se produce la nebulización de la muestra y evaporación del solvente.



**Figura 9.9: Quemador de premezcla**

En este caso se puede regular la cantidad de muestra que ingresa a la cámara:

- Por la presión del comburente
- Por el flujo del combustible
- Por control en el tubo capilar
- Aumentando la temperatura del comburente

Existen tres tipos de sistema premezcla: el de la perla de vidrio (glass bead), el de paletas y el ultra sen.

Ventajas:

- No es turbulento (llama muy estable)
- No se disminuye la temperatura de la llama
- Presenta un gran paso de luz

Desventajas:

- No se puede trabajar soluciones que tengan más del 15% de sólidos disueltos.

c. Monocromador

Su función es separar la longitud de onda analítica. Se puede realizar por medio de filtros o por dispersión. La separación de la longitud de onda por dispersión se puede realizar usando una red de difracción o un prisma.

d. Detector

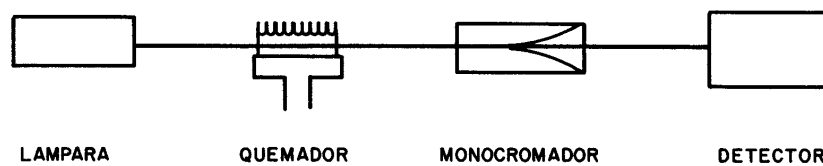
Recibe la energía radiante que sale del monocromador y la transforma en una señal de corriente continua. En caso que la radiación sea modulada, la corriente será alterna. Generalmente, se emplea un fotomultiplicador para convertir la señal de energía radiante a señal eléctrica. El fotomultiplicador consiste en un cátodo primario que recibe energía radiante y desprende una cierta cantidad de electrones, éstos son dirigidos hacia un segundo cátodo que tiene un potencial más positivo el que, a su vez, emite una cantidad mayor de electrones.

Este proceso se repite de 10 a 15 veces y al final los electrones son recolectados por el ánodo. La intensidad de la corriente producida va a ser proporcional a la energía radiante que incide en el detector.

e. Sistemas de lectura

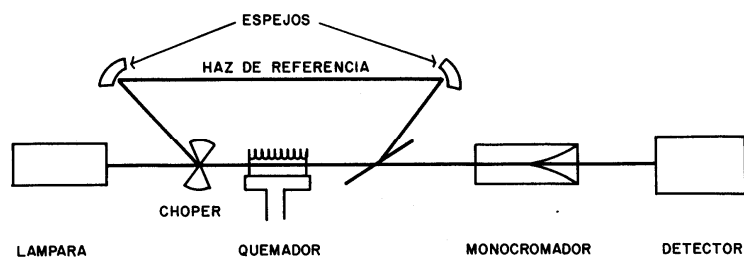
La lectura de concentración de la muestra se puede realizar por transmitancia, absorbancia o directamente en concentración.

Tipos de instrumentos de absorción atómica



De acuerdo a la configuración óptica, los equipos pueden ser:

- a. de simple haz
- b. de doble haz



#### 9.4 Calibración

El objetivo de la optimización es tratar de colocar el equipo en máxima efectividad de operación.

##### *Sensibilidad y límite de detección*

La sensibilidad o concentración característica sirve para medir la pendiente de la curva de calibración.

La sensibilidad se expresa como concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ) necesaria para producir el 1% de absorción o  $\mu\text{g}$  del elemento/ $\text{mL}$  necesarios para dar una absorbancia de 0.0044.

Depende de dos factores:

- De la línea de absorbancia que se emplee
- De la eficiencia del atomizador

Se calcula con una muestra patrón estándar, a la cual se le determina su absorbancia y luego su sensibilidad mediante la fórmula:

$$S = \frac{\text{concentración del estándar}}{\text{absorbancia del estándar}} \times 0,0044$$

El conocimiento de la sensibilidad permite al operador determinar dos puntos:

- Si las condiciones instrumentales están optimizadas
- Si el instrumento está rindiendo de acuerdo a su especificación

El límite de detección es la concentración en la cual se tiene una relación señal/ruido igual a 2.

De acuerdo a esto, la cantidad mínima para que se pueda realizar una determinación es la que tiene el doble de la altura del ruido.

$$LD = \frac{\text{concentración del estándar}}{\text{señal promedio}} \times 2 \text{ desviación estándar de la señal}$$

Los factores que afectan el límite de detección:

1. Fluctuaciones en la velocidad de atomización
2. Emisión fuerte de la llama
3. Las radiaciones que salen de la lámpara son débiles o erráticas
4. El detector no es efectivo

Existen muchos parámetros que afectan la optimización del equipo, algunos se fijan cuando se fabrica el instrumento y otros tienen que ser fijados por el operador; entre estos últimos se tiene:

- el alineamiento del quemador y la lámpara
- tener en cuenta la estequiometría de la llama
- temperatura de la llama
- velocidad de entrada de la muestra
- corriente de la lámpara
- longitud de onda de la línea de resonancia
- ancho de la banda utilizada

Los pasos para la optimización o calibración del equipo son:

Con la llama apagada

- colocar la lámpara correspondiente
- seleccionar la longitud de onda
- seleccionar la corriente adecuada
- seleccionar el ancho de banda (slit)
- alinear la lámpara
- optimizar el paso de luz a través del quemador por medio de los tornillos de ajuste vertical, horizontal y oblicuo

Con la llama encendida

- Aspirar una solución de concentración conocida y obtener su máximo valor de absorbancia, reduciendo o aumentando la velocidad de entrada de la muestra, reajustando la posición del quemador y variando la proporción de los gases combustibles y comburentes.

#### 9.4.1 Parámetros de optimización de la lectura de la muestra

- Interferencias: son factores que limitan el número de átomos libres disponibles para la absorción.

Entre las más importantes se tiene a las interferencias físicas (viscosidad, tensión superficial) y las interferencias químicas (debido al tamaño de las moléculas). En el primer caso se debe diluir la solución; en el segundo se recomienda subir la temperatura de la llama ( $N_2O$ -acetileno) o agregar un agente como el cloruro de lantano.

- Uso de solventes no acuosos: por su menor tensión superficial que el agua, van a producir una mayor cantidad de gotas menores a 20 micras que el agua; lo que significa que en ellos se obtiene una mayor cantidad de átomos en la nube de átomos liberados que en el caso del agua.

Por esta razón, los patrones y la muestra necesitan estar en el mismo solvente; además, se debe reducir el combustible y aumentar el comburente.

- Corrección de la absorción de fondo (background): cuando la matriz de la muestra es muy compleja, se podrían producir sustancias moleculares o partículas sólidas que llegan hasta la nube de átomos libres. Las sustancias moleculares tienen las características de absorber energía radiante, mientras que las partículas sólidas van a rechazar las radiaciones que incidan sobre ellas; en este caso, las lecturas que produce el detector serán la sumatoria de la absorción del analito más la absorción de las sustancias moleculares y las partículas sólidas. Se utiliza la lámpara de deuterio para el rango UV (ver figura 9.10) y la lámpara de ioduro de tungsteno para la zona visible.

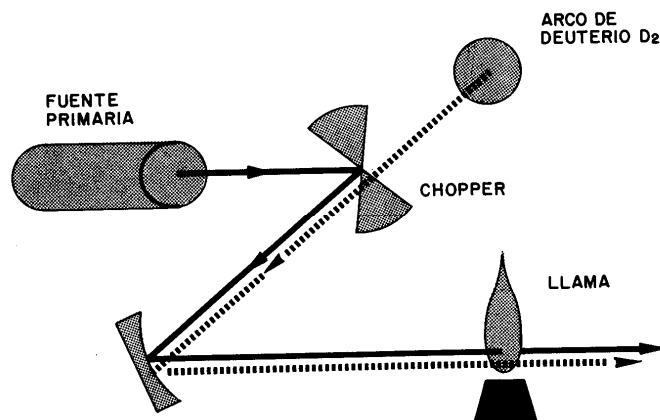


Figura 9.10: Corrección de fondo usando lámpara de deuterio



### 9.4.2 Técnicas en espectroscopia de absorción atómica

Han alcanzado gran desarrollo varias técnicas aplicables a una mayor variedad de muestras y elementos que presentaban una dificultad.

#### *Absorción atómica a llama*

Actualmente, las interferencias con esta técnica están identificadas y son fácilmente controladas; su estandarización es simple, el costo del equipos es relativamente bajo, el manejo del instrumento es fácil y requiere una experiencia mínima del operador. Sin embargo, elementos como el V, V, Ta y W no son disociados completamente en la llama y no se les puede determinar.

Otros metales como el Mo y las tierras alcalinas tampoco se disocian completamente ocasionando interferencias; aquellos elementos cuyas líneas de resonancia se ubican en el UV lejano (P, S y halógenos) no son fácilmente determinados.

#### *Absorción atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP)*

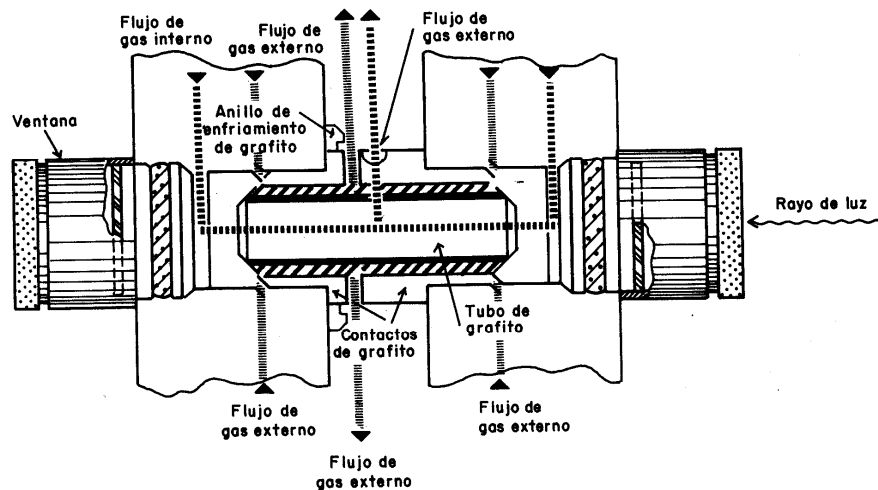
Hay varios sistemas que emplean plasma, siendo éste el más usado.

Los límites de detección para la mayoría de los elementos son dos o tres veces más bajos o más altos que los de la llama; por ejemplo, los elementos no refractarios pueden ser fácilmente determinados con el ICP, lo mismo que los metales parcialmente disociados en la llama; sin embargo, se presentan interferencias de otro tipo como ocurre con altas concentraciones de materia inorgánica, las que pueden alterar la posición de la porción caliente del plasma y alterar la señal de determinado analito; deben combinarse diferencias espectrales seleccionando líneas para un elemento específico con diferentes matrices.

Esta técnica es multielemental, pudiendo usarse varios detectores simultáneamente.

#### *Absorción atómica con horno de grafito*

Con esta técnica se alcanzan los límites más bajos de detección de 10 a 100 veces mejores que los de llama ICP, teniendo la ventaja de requerir pequeños volúmenes de muestra. Anteriormente, la principal limitación con esta técnica eran las interferencias físicas y químicas muchas de las cuales han sido corregidas por diversos medios, siendo aún mayor el nivel de interferencias con esta técnica que con las otras; además es una técnica lenta y sólo se puede analizar un elemento.



**Figura 9.1: Esquema de un horno de grafito**

#### *Absorción atómica por generación de hidruros*

Se aplica para aquellos elementos cuyos hidruros pueden convertirse fácilmente a hidruros metálicos gaseosos a temperaturas ambiente. Es posible determinar As y Se en ppb en aguas y tejidos vegetales o animales, otros elementos que se analizan son Se y Bi.

#### **9.4.3 Consideraciones adicionales**

Los instrumentos de espectroscopía atómica para su funcionamiento requieren de:

- área adecuada para instalación
- extractor de aire
- aire comprimido
- acetileno, óxido nitroso
- hidrógeno y argón
- argón y nitrógeno para sistema con horno de grafito
- conexiones para gas
- lámparas fuente para AA
- cilindros para gas

Servicios de energía, desagüe, conexión a tierra.

- El área de trabajo para un equipo de AA debe estar libre de polvo y de gases corrosivos; la mesa debe ser lo suficientemente grande como para acondicionar el equipo y accesorios, los cuales estarán libres de vibraciones si la base de la mesa se aísla especialmente bajo suelo, construyendo un bloque de concreto separado con capas de espuma, carbón, etc., del suelo.
- El flujo del sistema de ventilación debe ser 5,400 -8,000 l/min. En la campana del equipo no debe prepararse muestras ni manipular material corrosivo.

- El suministro de aire comprimido debe ser en un mínimo de 28 l/min a una presión de 275 KPa (40 Psig), cuidándose de mantener un filtro de humedad entre la compresora y el equipo.

Debido al ruido que produce, la compresora debe instalarse fuera del laboratorio en un área ventilada en la cual se pueden almacenar los balones de gas convenientemente asegurados.

- Acetileno. Si no existen proveedores para gas acetileno puede usarse el de soldadura. Sin embargo, éste puede contener acetona, la cual puede dar resultados erróneos para elementos como Ca, Sn, Cr, Mo que dependen del flujo combustible /O<sub>2</sub>, es por ello que debe reemplazarse cuando la presión llegue a 600 KPa; la presión de uso recomendada es de 80 KPa (12 psig) y nunca < 100 KPa.
- Óxido nitroso. Cuando se emplea este gas debe tenerse especial cuidado porque los envases son de alta presión (5000 KPa, 750 psig); igualmente, debe evitarse que las líneas estén libres de grasa o de materiales orgánicos.
- Envase de drenaje. Éste debe ser de plástico con boca ancha y el tubo de drenaje sumergido en agua unos 15 cm.
- Lámparas. Las más empleadas son las de cátodo hueco y las de descarga sin electrodos que tienen mayor elasticidad, sensibilidad, y tiempo de vida. Algunos elementos como el Al, Sb, As, Bi, Cu, Pb, Hg, P, K, Q, Ti, Zn, mejoran su detención con estas lámparas.
- Energía. Se requiere de fuente de 110-220 v 60 Hz. Si se detectan variaciones de voltaje, se recomiendan transformadores de 250-500 watt.

Los sistemas de horno de grafito o ICP requieren además de otros accesorios y servicios, los cuales se incluyen en los manuales de los proveedores.

## 9.5 Mantenimiento

En el cuadro 9.1 se indican la frecuencia y procedimiento para el chequeo del instrumento y sus partes.

**Cuadro 9.1: Frecuencia y procedimiento de mantenimiento**

Componente	Frecuencia	Procedimiento
Lámpara de cátodo hueco o descarga	diaria	calentar previamente hasta estabilizar la corriente, optimizar la posición de la lámpara con el medidor de energía.
Longitud de onda	diaria	fijar la longitud de onda y afinar con el medidor de energía.
Slit	diaria	fijar como lo indica el manual
Cámara	diaria	lavar con agua destilada y acetona, secar.

Componente	Frecuencia	Procedimiento
Quemador	diaria	alinear el quemador horizontal y verticalmente y ajustar la posición al pico de absorbancia.
Anillo	diaria	revisar y si es necesario reemplazar.
Tubo y nivel de drenaje	diaria	inspeccionar visualmente y ajustar o reemplazar si es necesario.
Medidor de gas y balón	diaria	inspeccionar válvula de presión para el valor apropiado y ajustar el medidor de flujo.
Nebulizador	diaria	ajustar por rotación y afinar hasta sensibilidad máxima.
Estándar externo		aspirar cinco ppm de Cu y ajustar el nebulizador a absorción máxima el valor debe ser > 0.25.
Sensibilidad	diaria	aspirar soluciones estándar y comparar la sensibilidad contra resultados previos.
Nebulizador	semanal	desmontar y lavar con agua destilada.
Ventana de la lámpara	semanal	limpiar con una tela muy suave.
Cubierta exterior del instrumento	trimestral	limpiar con agua y jabón, si es necesario.
Cabeza del quemador	trimestral	Lavar con HCl diluido
Salida de la lámpara	anual	Verificar con medidor de potencia.

En el espectrofotómetro de AA con horno de grafito se debe verificar diariamente el tubo de grafito, el argón, el compensador de temperatura y el agua de refrigeración, cuidando que se mantengan las condiciones de trabajo. El sistema para analizar mercurio por vapor frío debe verificarse diariamente para una operación normal.

Después de usarlo, se deben aspirar las siguientes soluciones en el orden que se indica:

- NaOH al 10% por cinco minutos
- Agua destilada por dos minutos
- Agua destilada por cinco minutos

Mensualmente, se recomienda limpiar la celda UV (con agua y acetona), la columna con NaOH al 10%, las espirales de vidrio y el separador gas líquido con la misma solución; trimestralmente se reemplazarán los tubos de transmisión.

## 9.6 Bibliografía

WHO. Establishing and equipping water laboratories in developing countries. PEP/86-2, Geneva, 1986.

SLAVIN W. Instrumentation. *Analytical Chemistry*, Vol. 58(4), April 1986 p. 589

WELZ, B. *Atomic absorption spectroscopy*. Verlag Chemic, Weinheim, New York, 1976.

The Perkin Elmer Corporation. *Conceptos, instrumentación y técnicas en espectrofotometría por absorción atómica*. 1988.

The Perkin Elmer Corporation. *Preparing your laboratory for Perkin Elmer atomic spectroscopy instruments*. 1980.

L'VOV, B. Graphite furnace atomic. *Analytical Chemistry*. Vol. 63(19), Oct. 1991. p. 924.

ROBINSON, J.W. *Atomic absorption spectroscopy*. 2da. edición. Ed. Marcel Dekker Inc., New York 1975.

Skoog, D.; West, D. *Principles of instrumental analysis*. Ed. Holt, Rinehart and Winston, Inc. U.S.A. 1971.

## 10. Estufa

### 10.1 Introducción

Existen diferentes ensayos para mediciones de parámetros tales como sólidos suspendidos, coliformes fecales, coliformes totales etc., estos ensayos requieren de calor que proviene de una estufa.

### 10.2 Consideraciones generales

Las estufas son equipos de laboratorio que proveen de temperatura uniforme a través de una cámara calorífica sobre un rango de temperatura de 35 a 200 °C.

Las estufas son usadas en los laboratorios para:

- Esterilización de material de vidrio.
- Secado de las sustancias químicas para la preparación de soluciones estándar.
- Análisis gravimétricos específicos, tales como sólidos totales, etc.

Las estufas comercialmente disponibles son de dos tipos:

- De convección por gravedad. Donde la transferencia de calor de un elemento emisor se realiza a través del aire que se moviliza por gravedad.
- De convección mecánica. En este caso el aire es forzado a circular debido a la acción mecánica de un ventilador.

Las estufas deben ser construidas con suficiente material aislante para proveer la temperatura deseada en la cámara, además de una buena operación con el uso más eficiente de energía.

### 10.3 Instrumentos

El aire que ingresa a la cámara es precalentado previamente por una resistencia eléctrica y luego se introduce por las ranuras laterales donde se mezcla con el aire en circulación. El aire es evacuado del interior a través del ducto de ventilación en la parte superior de la estufa.

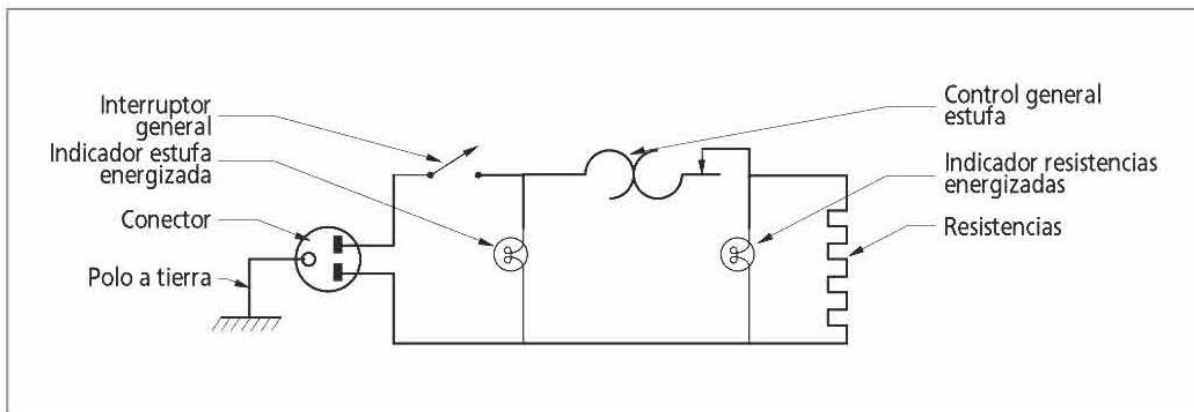
El control de la temperatura se realiza generalmente mediante un termostato que trabaja por el sistema de dilatación longitudinal de un bimetálico con diferentes coeficientes de dilatación conectando de forma directa. Esta operación de control y monitoreo de la temperatura se obtiene mediante un termómetro con el rango de trabajo adecuado, que está colocado en la parte superior.

#### 10.3.1 Partes de una estufa

- a). Entrada de aire, que puede ser regulada o no.
- b). Cámara de aislamiento. Generalmente con una caja de 2 pulgadas, de lana de vidrio como material de aislamiento térmico, para evitar las variaciones de temperatura debido al medio exterior.

- c) Salida de aire, que puede también ser regulada para aplicación de secado o esterilización.
- d) Circuito eléctrico. Constituido por:
  - una o más resistencias eléctricas distribuidas tanto en la base de la estufa como en las partes laterales,
  - un termostato como regulador de la temperatura y es accionado por el usuario a través de una perilla de control de temperatura,
  - un indicador piloto que puede ser una lámpara o diodo emisor de luz con un indicador del tiempo en que está conectada la resistencia,
  - un sistema de protección o fusible para evitar sobrecorrientes.

En la figura 10.1 se ilustra el circuito eléctrico básico que incluye una estufa.



**Figura 10.1: Circuito eléctrico de una estufa**

- e) Accesorios:
  - Timer o temporizador. Un interruptor de tiempo para el apagado automático de la estufa luego de un período seleccionado entre 0-120 minutos, 0-12 horas o 0-24 horas.
  - Regulador de seguridad. Cuando la estufa trabaja sin personal o sin supervisión o con materiales y/o combustibles inflamables o explosivos, para ser fijados en un valor de temperatura dentro del rango.
  - Control de temperatura de lectura directa. Donde se puede observar la temperatura interior de la estufa.

### 10.3.2 Circulación de aire

- Para las aplicaciones de secado el sistema de circulación de aire debe estar completamente abierto para permitir que la humedad escape y pueda ser reemplazado por el aire seco.
- Para aplicaciones de esterilización el sistema de circulación de aire debe estar cerrado.

### 10.3.3 Curva de operación

La curva de operación de las estufas se divide en tres partes:

#### Calentamiento

Al encenderse los elementos resistivos el incremento de temperatura es acelerado y depende de la potencia de las resistencias, del tipo de material aislante y del tipo de circulación de aire.

#### Estabilización

Una vez llegada a la temperatura deseada, al observarse en el termómetro o en el dial, la estabilización de la temperatura depende de la sensibilidad de los circuitos de control, llámense termostatos o circuitos electrónicos más complejos.

- Estabilidad de período corto o control de temperatura. Es el promedio de las variaciones de temperatura pico sobre un período de 10 minutos. Es medida en un solo lugar de la estufa.
- Estabilidad de período prolongado. La estabilidad del período prolongado es el cambio máximo en el promedio de temperatura durante un período de dos horas.

#### Enfriamiento

Esta etapa comienza una vez que se ha desconectado la corriente y depende solamente del material aislante.

### 10.3.4 Precauciones en la operación

- No operar la estufa al rango máximo de temperatura especificado.
- No colocar material en la base de la cámara obstruyendo la entrada de aire.

### 10.3.5 Especificaciones

1. Rango de temperatura: 30 a 260 °C.
2. Sensibilidad  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$
3. Tiempo de calentamiento: desde la temperatura ambiente a 100 °C en 20 minutos.

### 10.3.6 Usos

- a). Esterilización de material de vidrio en bacteriología del agua

La esterilización a una temperatura de 170 °C debe ser mantenida con una tolerancia de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  por un período de dos horas. Además, las estufas usadas para propósitos del laboratorio deben estar equipadas con un termómetro previamente calibrado. Como un requerimiento mínimo, un termómetro de forma alargada y reconocida exactitud debe ser insertado en el desfogue superior de la estufa.



La porción superior de la escala del termómetro (rango de 150 – 200°C) debe ser visible fuera de la estufa para permitir las lecturas mientras la puerta está cerrada.

- b). Secado de sustancias químicas para la preparación de soluciones estándar. Generalmente a 110-130 °C por dos horas.
- c) Determinación de sólidos disueltos totales  
La determinación de sólidos disueltos totales es hecha ya sea a 103-105°C o a 180 ± 2°C.
- d) Secado de material de vidrio a 110-130°C por dos horas.

#### 10.4 Calibración

##### *Condiciones de calibración*

Temperatura ambiente: Entre 15 °C y 32 °C

Durante la calibración el medio isoterma a medir debe ser protegido contra:

- Grandes superficies de calor radiante como por ejemplo ventanas, hornos, etc.
- Radiación solar directa.
- Intensas corriente de aire.

Como norma general debe respetarse las condiciones específicas por el fabricante del medio isoterma a medir. Sino se disponen de estas especificaciones se tomara como referencia las especificaciones de los fabricantes de equipos similares.

La calibración de la temperatura puede llevarse a cabo empleando un controlador, un termopar centrado e instalado y un termómetro digital.

- Verifique que el final del termopar esté conectado con el botón central del estante, si no lo está, deslice fuera el estante y cuidadosamente flexione el termopar en la dirección deseada. Reinstale el estante. Verifique que el termopar esté conectado al estante.
- Coloque la unidad de temperatura en el punto deseado.
- Espere a que la temperatura se estabilice, alrededor de 4 horas, esto permitirá que la superficie interior alcance el equilibrio térmico .
- Conecte un medidor de termopar calibrado tipo-K, al centro del termopar enchufándolo en la parte trasera del horno.
- Compare la lectura del termopar digital con el que mide el controlador.
- Si hay diferencia lleve a cabo el siguiente procedimiento.
  - Presione la tecla *MODE* hasta que aparezca en la pantalla baja *CAL*
  - Use la tecla para subir o bajar *UP* y *DOWN* con la flecha, añada o quite para igualar la lectura del controlador con el termómetro digital.
- Si se efectuó correctamente, la pantalla superior mostrará estar de acuerdo con el medidor del termopar ± 1°C, si no es así repita el procedimiento de arriba.

## 10.5. Mantenimiento

Además de comprobar el correcto funcionamiento del sistema de circulación de aire y ventilación a efectos de enfriamiento, el usuario ha de recurrir a las indicaciones sobre la temperatura que facilita el fabricante. Es posible insertar un termopar o un termómetro con resistencia de platino para comprobar la temperatura de la estufa isoterma. Si se utiliza este sistema para vigilar la programación de la temperatura, es posible descubrir variaciones sinusoidales inquietantes en la rampa y fuertes subidas de temperatura cuando se llega a un conjunto isoterma. Para trabajar con columnas capilares es imprescindible que el control de la temperatura sea preciso y reproducible. Sin embargo, algunos fabricantes son reacios a declarar cuáles son exactamente las especificaciones y tolerancias para el control programado. No obstante, lo que realmente importa es la precisión del control de temperatura de la estufa. Siempre que la temperatura se mantenga constante, da lo mismo que la estufa esté 1 ó 2 grados por encima o por debajo de lo que indica la lectura.

El mantenimiento preventivo consiste en: realizar limpieza al exterior y el interior, detección de averías, pérdida de calor, variación de la temperatura, falta de calor, pérdida del control de calor entre otros.

*Advertencia:* Antes de efectuar cualquier rutina de mantenimiento en la estufa, verificar que esta se encuentra a temperatura ambiente y se ha desconectado la toma de alimentación eléctrica.

## 10.6 Bibliografía

CEPIS. Curso-taller. Evaluación y calibración de instrumentos de laboratorio. 1990.

Manual de calibración estufa Memert GmbH. Alemania.

OPS. Manual de mantenimiento para equipo de laboratorio. Washington D.C. 2005

Manual de Operación. Lab-Line "Moisture-Determination Ovens" No. 9-056-685-00  
Lab-Line Instruments, Inc.

PC-018. Procedimiento para calibración o caracterización de medios isotermos con aire como medio termostático.

FAO. Apéndice 6.5 - Mantenimiento del equipo utilizado habitualmente en el laboratorio  
<http://www.fao.org/docrep/t0845s/t0845s0t.htm>

## **11. Mufla**

### **11.1 Introducción**

La mufla es utilizada en laboratorios para realizar pruebas de calcinamiento de muestras de agua, suelo o sedimento.

### **11.2 Consideraciones generales**

Las muflas son cámaras calientes y térmicamente aisladas, son diseñadas para uso en laboratorios y normalmente se calientan eléctricamente. Para regular la operación de temperatura se requieren controles manuales o automáticos. Para seleccionar la mufla más adecuada, las partes más importantes son su tiempo de vida, la uniformidad y respuesta de la temperatura en la cámara. En la selección del control, las consideraciones más importantes son la estabilidad y la facilidad de repetición.

### **11.3 Instrumentos**

Los elementos de calentamiento son el corazón del horno eléctrico. Ellos contribuyen a tener los tres factores que son: larga vida, uniformidad y respuesta. Para estos elementos se usan dos aleaciones básicas: níquel/cromio para hornos de temperatura estándar y fierro/cromio/aluminio para uso en altas temperatura. Los elementos de níquel/cromio (rango estándar) son más resistentes a un mayor número de sustancias que los de fierro/cromio/aluminio. Algunas de esas sustancias son: carbón en rango de temperatura debajo de 815 °C y encima de 870 °C. El fierro/cromo/alumnio (alta temperatura) es más resistente a los sulfuros, a mayores temperaturas y a atmósferas limpias, secas y oxidantes.

La durabilidad de los elementos depende de su diseño y capacidad (watts). La vida de los alambres decrece 50% aproximadamente por cada 50 °C de elevación en la temperatura, sobre 954 °C. Un factor primario determina la diferencia de temperaturas entre el elemento y la cámara, es la cantidad de energía disipada por unidad de superficie del alambre del elemento. Para obtener la menor diferencia de temperaturas entre la cámara y el elemento, los elementos usan un enrollamiento con alambre de grueso calibre para disminuir la disipación de energía por pulgada cuadrada.

#### ***11.3.1 Soporte para el alambre de los elementos***

El mejor método es el de encapsulado de los elementos con cemento, que tiene las ventajas de gran resistencia mecánica y dieléctrica, soportando altas temperaturas, esfuerzos térmicos, descascaramiento y retiene siempre su buena estabilidad y conductividad térmica. Los elementos encapsulados llegan a ser unidades estructurales de tal manera que quedan bien protegidos y pueden reemplazarse fácilmente.

#### ***11.3.2 Aislamiento para disminuir las pérdidas de calor***

Las cámaras de los hornos están rodeadas por un material aislante de dos tipos el tabique refractario y una capa de material térmico. Ahora se usa una composición llamada Insu-Light, que es una mezcla de alumina silica altamente pura, moldeada al vacío y que se

usa para mejorar el aislamiento de los hornos.

Insu-Light en relación con el ladrillo refractario reduce el tiempo de calentamiento aproximadamente en un 18% (el tiempo de enfriamiento y recuperación también se ha mejorado). Disminuye el consumo eléctrico para obtener y mantener las temperaturas de operación en aproximadamente 20%, reduciendo el peso del horno aproximadamente un 20%.

Las puertas y la parte posterior de las muflas normalmente no tienen elementos caloríficos. Esto puede causar una diferencia de 20 a 50 °C del tercio medio de la cámara hacia los extremos, la temperatura en el centro medio de la cámara es uniforme. La forma de esta zona varía con el tamaño del horno, el tamaño y localización de los elementos y la eficiencia del aislamiento. Para tener un trabajo de precisión el horno deberá ser tan grande que permita usar la parte central de la zona de la cámara (tercio medio).

### **11.3.3 El control manual de temperatura**

Regula una cantidad fija de energía que entra en la cámara del horno, la cantidad de energía se establece por el control de ajuste. Cuando las pérdidas de energía son iguales a la energía fija suministrada, la temperatura deja de elevarse y se estabiliza a un valor constante. El control de la energía de entrada tiene la desventaja de que el calentamiento del horno es muy lento, debido a la pequeña cantidad de energía que se suministra. Esto puede mejorarse colocando el control hasta la posición máxima, mientras la temperatura del horno se aproxima a la deseada.

Entonces el control deberá colocarse en la temperatura deseada donde deberá mantenerse. Este método da muy buenos resultados cuando está muy bien supervisado, pero una falta de atención puede causar que se quemen los elementos.

### **11.3.4 Control automático**

Los hornos con controles automáticos regulan la temperatura con la entrada total de energía hasta que la temperatura deseada se obtiene, esta energía es necesaria hasta que una señal del Termopar al control corte la energía debido a que la temperatura deseada ha sido alcanzada. Un control automático regula la temperatura suministrando una cantidad variable de energía a la cámara del horno. La cantidad de energía suministrada es siempre proporcional a la diferencia entre la temperatura deseada y la temperatura actual en la cámara del horno. Esto elimina completamente cualquier exceso de energía y la inestabilidad de la temperatura. La regulación es imperativa cuando un horno va a ser operado cerca de su máxima temperatura o cuando los requerimientos de temperatura son críticos.

### **11.3.5 Precisión del termopar**

Los dos tipos más populares de termopares usados en los hornos eléctricos son Chromel/Alumel (hasta temperaturas de aprox. 1 200°C) y Platinum/Platinum al 13% Rhodium (usado para mayores temperaturas). La precisión de los termopares es de 0,75% y los de Platinum/Platinum es de 0,5%. Si se requiere una mayor precisión, deben comprarse termopares que estén certificados para dichas temperaturas. Los termopares se afectan por el tiempo y por estar continuamente usados cerca de sus límites de temperatura. Se recomienda

una frecuente inspección de los Termopares para asegurar una precisión en los resultados de operación.

#### **11.4 Calibración**

La calibración puede efectuarse en alguna, en algunas o en todas las condiciones siguientes:

- Con el volumen interior vacío
- Con el volumen interior parcialmente cargado con las muestras usuales de trabajo del medio isoterma a medir.
- Con el volumen interior totalmente cargado con las muestras usuales de trabajo del medio isoterma a medir.

En la segunda de las condiciones hay que especificar el porcentaje aproximado de carga que representan las muestras puestas. En ningún caso puede medirse solo con el volumen interior vacío, porque está sola condición no es representativa de la forma de trabajo usual del equipo.

La calibración de la temperatura puede llevarse a cabo empleando un controlador, un termopar centrado e instalado y un termómetro digital.

- Verifique que el final del termopar esté conectado con el botón central del estante, si no lo está, deslice fuera el estante y cuidadosamente flexione el termopar en la dirección deseada. Reinstale el estante. Verifique que el termopar este conectado al estante.
- Coloque la unidad de temperatura en el punto deseado.
- Espere a que la temperatura se estabilice, alrededor de 4 horas, esto permitirá que la superficie interior alcance el equilibrio térmico .
- Conecte un medidor de termopar calibrado tipo-K, al centro del termopar enchufándolo en la parte trasera del horno.
- Compare la lectura del termopar digital con el que mide el controlador.

#### **11.5 Mantenimiento**

El mantenimiento de mufla se limitará a una comprobación periódica de la temperatura. El mantenimiento preventivo consiste en: realizar limpieza al exterior y el interior, detección de averías, pérdida de calor, variación de la temperatura, falta de calor, pérdida del control de calor entre otros.

#### **11.6 Bibliografía**

CEPIS. Curso-taller. Evaluación y calibración de instrumentos de laboratorio. 1990.

PC-018. Procedimiento para calibración o caracterización de medios isotermos con aire como medio termostático.

## 12. Medidor de iones específicos

### 12.1. Introducción

Las mediciones de iones en soluciones acuosas con electrodos específicos son de buena exactitud, rápidas, simples y económicas. Por estas razones y su capacidad de uso "in situ" se les emplea en el análisis de agua. Los parámetros que usualmente se miden con electrodos específicos son los fluoruros, cloruros, sulfuros, amonio, cianuro, nitrato, potencial redox, metales como potasio, sodio, plata y otros.

### 12.2. Consideraciones generales

Los electrodos selectivos para medición de iones son similares a los electrodos de vidrio, conocidos como electrodos de membrana y son permeables a ciertos iones y no a otros. Cuando esta membrana se coloca entre dos soluciones de concentraciones de iones diferentes se establece un potencial eléctrico a través de la membrana y si la concentración del ion a un lado es conocida se puede conocer la concentración del otro ion de la medición del potencial. La diferencia de potencial a través de la membrana está dada por la ecuación ideal.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

donde  $a_1$  y  $a_2$  son las actividades de los iones dentro y fuera de la membrana; a una fuerza iónica fija y constante, las actividades son proporcionales a las concentraciones ( $a = c$ ).

En la celda el potencial real es menor, dependiendo de la movilidad de los iones en la membrana y en la solución y esta diferencia de potencial se mide en milivoltios; de allí que  $\Delta E/RT/nF$  la concentración de la muestra es igual a  $C_m = C_s \times 10$  donde la pendiente del electrodo es 59 mv.

### 12.3. Instrumentos

El equipo para la medición de iones específicos consta de:

- Medidor de pH digital o medidor específico de iones
- Soporte del electrodo
- Electrodo específico sensor y de referencia, o electrodo combinado
- Agitador magnético
- Fuente de energía, batería o línea eléctrica

#### 12.3.1 Medidores de iones específicos

Están diseñados para realizar mediciones de concentraciones o actividades de especies iónicas en solución en moles/L, mg/L ppm u otras unidades. También se pueden usar medidores de pH/mv digitales o analógicos. Los más modernos, usados en el laboratorio, registran e imprimen los datos de la curva de calibración, la temperatura, el milivoltaje de los estándares e inclusive incluyen pueden calcular la concentración mediante la técnica de adición.

### 12.3.2 Electrodos selectivos

Los fabricantes de electrodos selectivos para iones específicos proporcionan información acerca de sus características y modo de empleo. Generalmente indican el tipo de membrana, rango de concentración en la que se puede medir el analito, y temperatura en que operan las interferencias y el electrodo de referencia requerido.

Existen varios tipos de electrodos selectivos de acuerdo al tipo de membrana. Estos pueden ser de estado sólido, unión líquida y sensible a gas.

El electrodo selectivo de estado sólido consiste de un compuesto insoluble como un haluro de plata embebido en un monómero de caucho silicona o una resina que actúa de modo selectivo en los aniones. Los electrodos de este tipo son los de Fluoruros, Cloruros, Ioduros y Sulfuros entre otros (ver figura 12.1).

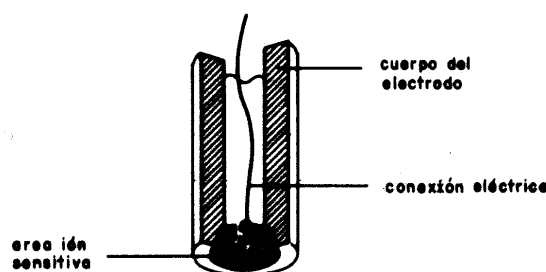
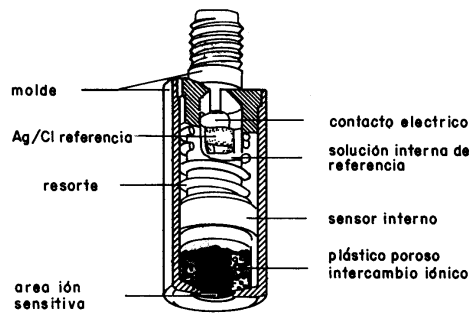


Figura 12.1: Electrodo de estado sólido

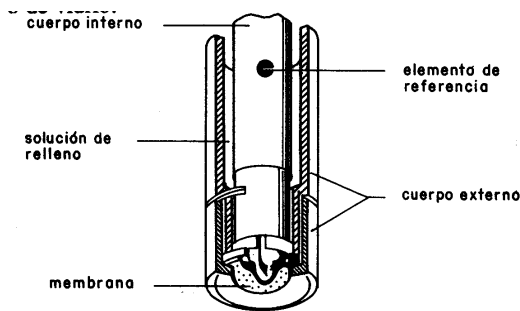
El segundo tipo de electrodos selectivos de estado sólido emplea un cristal a través del cual se mueven los iones del analito a medir, estableciéndose una diferencia potencial proporcional a la concentración del analito. Un ejemplo conocido es el electrodo empleado para determinar fluoruros que usa un cristal de fluoruro de lantano. Este electrodo está constituido por un electrodo de referencia interno ( $\text{AgCl}$ ) y uno de calomel saturado (externo),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\text{sat})/\text{F}^-_{\text{muestra}}/\text{LaF}_3 \text{ membrana}/(0.1\text{MNaF}/0.1\text{M NaCl})/\text{AgClAg}$ .

Cuando se usa membranas de tipo unión líquida (figura 2), el solvente está contenido en el electrodo y separado de la solución de análisis por una membrana de diálisis, la cual es permeable a los iones pero no a las moléculas del solvente. Por ello, el líquido activo puede entrar en contacto con la muestra. El líquido activo es, generalmente, preparado a base de un agente quelante o resinas de intercambio iónico y en estado de equilibrio el solvente está presente en una determinada concentración del elemento que se analiza. El potencial de unión a través de la membrana es proporcional a la concentración del analito en la muestra.



**Figura 12.2: Electrodo de membrana líquida**

La membrana con sensor de gas (ver figura 12.3) consiste de una membrana semipermeable, similar a la líquida pero, por ella pasan sólo especies gaseosas tales como el amoníaco que cuando entra en contacto con una solución tampón hace variar el pH, cambio que se detecta con un electrodo interno de vidrio.



**Figura 12.3: Electrodo con sensor de gas**

### *Electrodos de referencia*

Los requisitos básicos que deben cumplir los electrodos de referencia son los siguientes:

- Proporcionar un potencial estable y reproducible
- La solución del electrodo de referencia no debe contener iones que interfieran con los análisis.

Normalmente se usan dos tipos de electrodos de referencia, ambos son del tipo manga que permiten un flujo uniforme de solución hacia la muestra y proporcionan un voltaje estable, además de ser fáciles de limpiar; el más simple es el de una sola unión, pero también hay los de doble unión que son recomendables cuando se requiere del uso de una solución que no interfiera con la muestra. Para un gran número de iones existen electrodos combinados.



## 12.4. Calibración

### 12.4.1 Medidores de iones específicos analógicos

En los equipos analógicos con escala logarítmica se lee directamente la concentración o actividad de las especies previa calibración con estándares conocidos, algunos equipos poseen escala de milivoltajes siendo necesario graficar la curva de calibración (mv vs concentración) previa a la medición.

Cuando se desea leer directamente el analito en concentraciones, antes de la medición debe igualarse las fuerzas iónicas de muestras y estándares, (ambas a la misma temperatura) sobre todo en el caso de matrices de muestras complejas.

#### *Medición*

- Verificar el ajuste del cero
- Verificar si funcionan las baterías
- Conectar los electrodos
- Colocar el equipo en la función seleccionada (escala logarítmica)
- Colocar el electrodo en el estándar más diluido (previo ajuste de la fuerza iónica o pH) y girar el control de calibración al punto mínimo
- Enjuagar el electrodo, secarlo y colocarlo en el estándar más concentrado; ajustar el control al punto máximo
- Ajustar el control de temperatura al de la solución
- Enjuagar los electrodos, secarlos y colocarlos en la muestra; multiplicar la lectura en la escala logarítmica por las concentraciones del estándar más diluido.
- Si la lectura de la muestra sale de la escala hacia la izquierda o derecha, calibrar el equipo con estándares más bajos o altos, respectivamente.

### 12.4.2 Equipos de lectura digital

Existen equipos que presentan la mediciones directamente en concentraciones (partes por millón o moles por litro); pueden usarse en un amplio rango de temperaturas y concentraciones. Emplean electrodos combinados y para la calibración hasta cinco estándares. Se grafican las curvas mv vs concentración en papel semilogarítmico para verificación de los resultados.

Los equipos actuales traen consigo información acerca de las especificaciones de los electrodos, los estándares, la fuerza iónica requerida, el rango de concentraciones en que trabaja y las probables interferencias. El cuadro 12.1 informa sobre algunos electrodos.

La operación de los equipos de lectura digital es similar a la de los análogos.

## 12.5. Mantenimiento

Los catálogos y manuales de equipos y electrodos incluyen instrucciones acerca de su uso y mantenimiento.

### a) *De los electrodos*

El uso y mantenimiento de los electrodos específicos requiere de los mismos cuidados que los electrodos de pH. Ver manual de calibración y buen uso de medidores de pH.

Para la limpieza no es necesario desarmar el electrodo cuando se encuentra obstruido con muestra o precipitado, se vacía la cámara, se limpia y se llena nuevamente. Si el electrodo nos es usado por un período largo, antes se le retira la solución de mantenimiento y se coloca en su manga. Cuando se va a usar nuevamente se debe enjuagar y llenar la cámara con la solución de relleno. En el cuadro 12.1 se dan recomendaciones para el almacenaje de algunos electrodos.

*b) Del equipo*

Los equipos que operan a baterías, recargan éstas automáticamente. En climas tropicales se colocan desecantes dentro del equipo (silicagel); en general se deben seguir las mismas recomendaciones que para los medidores de pH.



**Cuadro 12.1: Especificaciones técnicas de algunos electrodos**

Electrodo	Tipo	Rango de concentración	Rango de temperatura	Interferencias potenciales
Amonio NH <sub>3</sub>	Sensor de gas	0,01 - 17,000	0 - 50°C	Aminas volátiles
NH <sub>4</sub>	Membrana plástica	0,01 - 17,000	0 - 50°C	Aminas volátiles
Cl <sup>-</sup>	Estado sólido	1,8 - 35,500	0 - 80°C	OH <sup>-</sup> , S <sup>=</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , MN <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CN <sup>-</sup>	Estado sólido	0,2 - 260	0 - 80°C	S <sup>=</sup> , I, Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
F <sup>-</sup>	Estado sólido	Saturado a 0,02	0 - 80°C	OH <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Membrana plástica	0,1 - 14,000	0 - 80°C	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> , Cl <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
Redox	Resina epóxica	--	0 - 40°C	--
Plata sulfuro	Estado sólido	0,01 - 107,900 (Ag) 0,003 - 32,100 (S)		

**Cuadro 12.2: Recomendaciones para el almacenaje de los electrodos**

<b>Electrodo</b>	<b>Entre muestras</b>	<b>A corto plazo</b>	<b>A largo plazo</b>
Amonio	Estándar de 10 ppm o $10^{-3}$ M	Estándar 0,1 M o 1000 ppm	Desmontarlo, enjuagar por fuera y por dentro con agua destilada, guardar seco
Cloruro	Estándar 0,1 M	Estándar 0,1 M	Drenarlo, enjuagarlo internamente con agua destilada y guardarlo seco
Cianuro	Dejarlo al aire	Enjuagar con agua destilada, guardarlo seco	igual que a corto plazo
Fluoruro	Dejarlo al aire	Enjuagar con agua destilada, guardarlo seco	igual que a corto plazo
Nitrato	Estándar $10^{-2}$ M	Estándar $10^{-2}$ M	Enjuagarlo con agua destilada, desmontarlo y guardarlo
Cadmio	Dejarlo al aire	Enjuagarlo con agua destilada, guardarlo seco	Igual que a corto plazo
Redox	Dejarlo al aire	Enjuagarlo con agua destilada, guardarlo seco	Drenarlo, enjuagarlo y secarlo
CO <sub>2</sub>	Estándar 0,1 M de NaCl	igual que el anterior	Desmontarlo, enjuagarlo por dentro y por fuera con agua destilada, dejarlo secar y guardarlo
Plata sulfuro	Dejarlo al aire	Enjuagarlo con agua destilada, guardarlo seco	Enjuagar y guardarlo seco

### 12.5.1 Detección de fallas

#### a) *Falla de la membrana*

Se caracteriza por un cambio en el potencial del electrodo y respuesta pobre debido a la menor pendiente de la curva de calibración. La falla se reconoce por la decoloración de la membrana o por manchas oscuras. Al manipular la membrana con las manos se acorta su período de vida, ésta puede durar varios meses, si se le mantiene apropiadamente.

#### b) *Verificación de la pendiente del electrodo*

Ejemplo: electrodo de amonio.

1. A 100 mL de agua destilada añadir 1 mL de NaOH 10 M. Colocar el electrodo en la solución, agitar y ajustar la temperatura entre 20 - 25°C.
2. Añadir 1 mL de solución estándar de amonio (cloruro de amonio) de 1000 ppm. Calibrar a "1" en la escala logarítmica o a "0" en la escala de milivoltaje.
3. Añadir 10 mL de solución estándar de 1000 ppm y llevar a 10 en la escala logarítmica, ajustar la temperatura y leer el porcentaje de la pendiente del electrodo que debe estar entre 95 y 100. Si se trabaja con la escala de milivoltaje la lectura debe indicar  $58 \pm 1$  mv.
4. Graficar una curva de calibración empleando estándares de 0,5, 1, 10 y 100 ppm.  $\text{NH}_3$  (potencial "0 a 1 ppm).
5. Hallar la pendiente.

#### c) *Curva de calibración con electrodo de fluoruros*

1. Preparar estándares de 0,5, 1, 2 y 5 ppm a partir de una solución de 10 ppm (221,0 mg NaF diluido en 1 litro con agua destilada de 100 ppm, diluir ésta de 1 a 10 para tener de 10 ppm.
2. Preparar una solución tampón de pH 5,3-5,5 de acuerdo con el Standard Methods.
3. Tomar 25 mL de cada estándar y agregarle igual cantidad de solución tampón; ajustar la temperatura.
4. Sumergir los electrodos en cada solución y anotar las lecturas.
5. Graficar los valores de milivoltajes vs concentraciones; hallar la pendiente de la curva, ésta debe ser de  $56 \text{ mv} \pm 1$ .

Valores de pendiente bajos podrían deberse a desgaste del electrodo en cuyo caso éste debe reemplazarse. En el cuadro 12.3 se indican algunas fallas que pueden presentarse y su posible causa.

Otros aspectos que deben evaluarse cuidadosamente son: contaminación en los estándares, presencia de agentes complejantes, temperaturas diferentes en muestras y estándares.

**Cuadro 12. 3: Problemas que pueden presentarse con el equipo**

Falla	Causa
Lectura fuera de escala o sobre el rango	Medidor defectuoso Control de calibración mal girado Falta de solución de relleno Electrodo mal conectado
Ruido o lecturas inestables	Solución de relleno insuficiente Medidor defectuoso
Lectura cambiando lenta y continuamente en una dirección	Fuga de solución de relleno Solución interna incorrecta Falla en la membrana (perforación, decoloración, humedad) Soluciones a temperatura variable Calor generado por el agitador magnético Electrodo expuesto al aire por período prolongado
Pendiente baja o nula	Estándares contaminados Electrodo expuesto al aire por período prolongado Falla de la membrana
Respuesta equivocada pero buena curva de calibración	Agentes complejantes en la muestra Soluciones a temperatura variable Estándares incorrectos

## 12.6. Bibliografía

Minear, R.A.; Keith, L.H. Water analysis. Vol. 1 - Inorganic Species, Part 1, 1982, Academic Press.

ORION. Ion selective electrode catalog and guide to ion analysis. 1992, Orion Research Incorporated Boston.

Fresenius W.; Quentin, K.E. Water analysis; a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. Springes Verlag, Berlin.

Laitinen a Herbert Harris E. Water. Chemical analysis; an advanced test and reference. Second Edition, 1975.