



FACULTADE DE QUÍMICA

# **Grado en Química**

3º Curso

## **QUIMICA ANALITICA III**

### **Guiones de Prácticas**



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

---

## ÚTILES A TRAER POR EL ALUMNO

Bata

Gafas de Seguridad

Cuaderno de Laboratorio

## NORMAS DE TRABAJO

### **Antes de empezar**

Antes de empezar cada práctica, el profesor comprobará que el alumno ha leído el guión correspondiente y contestado las preguntas previas.

### **Durante las sesiones**

Cada alumno tendrá asignada una mesa.

Trabajar siempre en la mesa, salvo que se necesite la campana de gases.

Mantener siempre limpia la mesa de trabajo.

### **Al terminar**

Limpiar la mesa y el material utilizado.

Dejar el equipo individual en la mesa de trabajo.

Avisar al profesor antes de abandonar el laboratorio.



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

## ÍNDICE

	<b>página</b>
<b><u>Práctica nº 1.</u></b> - ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS: Determinación de Manganeso en un Acero. ....	4
<b><u>Práctica nº 2.</u></b> - ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR IR: 2a. Identificación y determinación de ácido acetilsalicílico en comprimidos.....	8
2b. Análisis por espectroscopía infrarroja de películas de plástico .....	13
<b><u>Práctica nº 3.</u></b> - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN MOLECULAR _FLUORESCENCIA_: Determinación de quinina en agua tónica .....	15
<b><u>Práctica nº 4.</u></b> - ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA: Determinación de Hierro en Vino mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Llama .....	18
<b><u>Práctica nº 5.</u></b> - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA: Determinación de potasio en agua potable mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Llama .....	20
<b><u>Práctica nº 6.</u></b> - VOLTAMPEROMETRÍA: Determinación de plomo, cadmio y cobre mediante voltamperometría de redisolución anódica .....	23
<b><u>Práctica nº 7.</u></b> - CONDUCTIMETRÍA: Valoraciones conductimétricas de ácidos con NaOH Investigación del aumento fraudulento de acidez en vinos.....	27



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

## Práctica nº 1

### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS: DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN UN ACERO

#### OBJETIVO

Los **principales objetivos** de la práctica se centran en familiarizar al alumno con:

1. El **fundamento** de la espectroscopía de absorción molecular UV-Vis.
2. Su **aplicación en la determinación del manganeso presente en un acero** de baja aleación.

**Objetivos complementarios:** Introducir al alumno los conceptos fundamentales de disolución de muestras, derivatización y análisis espectrofotométrico cuantitativo.

#### FUNDAMENTO

El manganeso en pequeñas cantidades se determina oxidándolo a ácido permangánico:



El anión del ácido permangánico (permanganato) presenta un color violeta intenso en disolución y, por lo tanto, puede ser medido por espectrofotometría visible.

Los oxidantes comúnmente empleados son: bismutato de sodio, dióxido de plomo con nítrico, persulfato de sodio o amonio en presencia de nitrato de plata y peryodato de potasio.

## MATERIAL Y REACTIVOS

### Instrumentación:

Espectrofotómetro UV-Visible



### Material:

- 1 Erlenmeyer de 250 mL
- 1 probeta de 50 mL
- 1 hornillo
- 1 pipeta de 50 mL, 1 de 25 mL y 1 de 10 mL
- 3 matraces aforados de 100 mL y 5 de 50 mL
- 2 vidrios de reloj

### Reactivos y Muestras:

- Patrón de Mn de 100 mg/L (0,2877 g  $\text{KMnO}_4$ /L)
  - Disolución de  $\text{HNO}_3$  (1:3)
  - Persulfato amónico
  - Disolución de sulfito sódico al 10 % (1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en 9 mL de agua)
  - Disolución de ácido fosfórico al 85 %
  - Metaperiodato de potasio
- Muestra de acero

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Preparar 5 disoluciones patrón para realizar la curva de calibrado, a partir del patrón de Mn de 100 mg/L, utilizando los matraces de 50 mL. Las concentraciones deben estar en el rango de 1-10 mg/L, (1, 3, 5, 7, 10).

2.- Pesar 0,2000 g de muestra y transferirlos a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Agregar 50 mL de ácido nítrico (1:3), calentar hasta disolución y dejar hervir unos minutos hasta expulsar los óxidos de nitrógeno.

A continuación, añadir 1 g de persulfato de amonio y hervir durante 10 minutos. Si aparece color púrpura o se forman óxidos de manganeso, agregar gota a gota una disolución de sulfito de sodio al 10 % hasta que se aclare, y dejar hervir 5 minutos para expulsar el  $\text{SO}_2$ .

Dejar enfriar y pasar la muestra a un matraz aforado de 100 mL, añadir 20 mL de ácido fosfórico (85%) y enrasar con agua destilada.

3.- Tomar 2 porciones de 50 mL de la muestra tratada. Agregar a una de ellas 0,5 g de metaperyodato de potasio y hervir durante 5 minutos. La otra porción se tomará como blanco, aforando previamente ambas disoluciones a 100 mL antes de medir las absorbancias.

4.- Realizar un espectro de cualquiera de los patrones del calibrado para determinar la longitud de onda máxima.

5.- Medir la absorbancia de las 5 disoluciones patrón y construir la recta de calibrado. Medir la absorbancia de la disolución problema y del blanco y calcular la concentración de manganeso en la muestra utilizando la recta de calibrado. Tener en cuenta las diluciones en los cálculos y expresar el resultado en porcentaje en peso.

### **PRECAUCIÓN:**

- El tratamiento de la muestra de acero ha de realizarse en vitrina.
- Vais a utilizar ácidos concentrados para disolver la muestra, que son muy corrosivos para la piel y la ropa. Tened mucho cuidado en el manejo de estas sustancias.
- Al agregar el persulfato y el peryodato, añadid unos cristales y dejad la disolución tranquila antes de agregar el resto. Tened cuidado. Estas disoluciones tienen una cierta tendencia a entrar en erupción.
- Informad de posibles derrames inmediatamente. Enjuagad la piel expuesta con agua inmediatamente. Los humos producidos durante la etapa de disolución, también son perjudiciales (vapores marrones de  $\text{NO}_2$ ).
- Usad guantes a lo largo de todo el experimento.

### **RESIDUOS:**

- Cualquier disolución que contenga manganeso será depositada en el correspondiente recipiente de recogida de residuos al final del experimento.

### ***Bibliografía***

- *"Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental". F. Bermejo Martínez. Ed. Paraninfo.*

- *"Química Analítica Cuantitativa". R.A. Day y A.L. Underwood. Ed. Prentice Hall.*

Práctica 1: ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS:  
Determinación de Manganeso en un Acero

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

**Resultados para la Determinación de Mn:**

[Mn] mg/L	absorbancia

**Ajuste por mínimos cuadrados:**

**Ecuación de la recta:**

**Muestra Problema:** .....  $\pm$  ..... **%(m/m) Mn**

*Nota: Incluir todas las representaciones gráficas*

### CUESTIONES

1. Explica brevemente por qué se mide la absorbancia de todas las disoluciones a  $\lambda_{\text{max}}$ .
2. Discutir por qué se calientan las muestras durante las etapas de disolución.
3. En esta práctica se ha utilizado un espectrofotómetro UV-Visible, ¿podría haberse utilizado un colorímetro?. Justifica la respuesta.
4. ¿Por qué se añaden dos oxidantes distintos?. ¿Qué se consigue con la adición de cada oxidante?
5. ¿Cuál es la finalidad del ácido fosfórico?



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

---

## Práctica nº 2a

### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR IR: IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EN COMPRIMIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

#### OBJETIVO

Los principales objetivos de la práctica se centran en familiarizar al alumno con:

1. El **fundamento** de la espectroscopía de absorción molecular IR.
2. La **obtención de un espectro de absorción en el infrarrojo**.

La **identificación del ácido acetilsalicílico** a partir de las bandas características de absorción en **preparados analgésicos comerciales**.

#### FUNDAMENTO

Aunque la región infrarroja del espectro de radiación se extiende desde aproximadamente  $0.8 \mu\text{m}$  a **varios centenares de  $\mu\text{m}$** , normalmente se habla de **espectroscopía infrarroja cuando se considera el campo entre  $2,5$  a  $20-25 \mu\text{m}$**  (número de onda entre  $4000$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$ ), ya que es la región que proporciona mayor información sobre las vibraciones de las moléculas y, por tanto, sobre la estructura de las mismas.

La espectroscopía infrarroja se suele utilizar en la identificación de estructuras de compuestos orgánicos, y menos en su determinación cuantitativa.

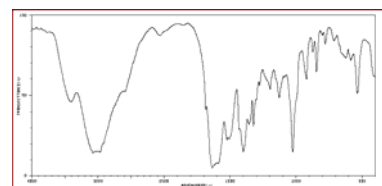
Para muestras sólidas, la técnica más utilizada en su preparación consiste en formar una pastilla de KBr (transparente a la radiación IR). Dado que el agua absorbe intensamente en el IR, tanto la muestra como el KBr deben estar secos.



## MATERIAL Y REACTIVOS

### Instrumentación:

Espectrofotómetro IR  
Prensa Hidráulica



### Material:

Desecador  
Lámpara IR  
Pesasustancias  
Mortero de ágata  
Vidrio de reloj  
Espátula



### Reactivos y Muestras:

- KBr sólido
  - Ácido acetilsalicílico puro
- Muestra de analgésico (comprimidos comerciales)

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 1. Obtención del espectro del patrón puro.

Mezclar 5 mg de ácido acetilsalicílico con 200 mg de KBr en mortero de ágata, homogeneizando bien (ambos deben estar bien secos en pesasustancias colocados en el interior de un desecador bajo luz IR). Prensar y obtener una pastilla. Registrar el espectro IR.

### 2. Identificación y determinación del ácido acetilsalicílico en comprimidos:

Triturar una pastilla de analgésico (aspirina o similar) en mortero de ágata. Pesar 5 mg del polvo del comprimido y mezclar en el mortero con 200 mg de KBr. Homogeneizar bien. Prensar el polvo obtenido formando una pastilla de 1 cm de diámetro y 1-2 mm de espesor y situar en el portamuestras del espectrofotómetro. Registrar el espectro de IR y compararlo con el obtenido para el patrón puro de ácido acetilsalicílico.

Práctica 2a: ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR IR:  
Identificación y determinación de ácido acetilsalicílico en comprimidos mediante  
espectroscopía de absorción en el infrarrojo

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

.....

## CUESTIONES

- 1.- Comparar los espectros obtenidos experimentalmente del patrón y de la muestra con el espectro de ácido acetilsalicílico puro que se encuentra en la bibliografía. Si existen diferencias en algún caso ¿a qué pueden ser debidas?
2. Relacionar la estructura del ácido acetilsalicílico con las bandas de absorción en el infrarrojo. Haga uso de la bibliografía necesaria.
3. Si no dispusiese de KBr ni de una prensa, ¿qué otro método de preparación de la muestra podría utilizar como alternativa?

## Bibliografía

- H.F. Walton y J. Reyes. Análisis Químico e Instrumental moderno. Reverté.
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol. 6. F.D. Snell y C.L. Hilton (eds.). Interscience Publishers.
- H.H. Willard, L.L. Merritt, jr, J.A. Dean. Métodos Instrumentales de Análisis. Compañía Editorial Continental SA.
- Skoog-Leary. Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. Madrid.

## Práctica n° 2b

### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR IR: ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE PELÍCULAS DE PLÁSTICO

#### Objetivo

- Identificación de distintas láminas de plástico por espectroscopía infrarroja comparándolas con patrones de la bibliografía y esquema sistemático.
- Cálculo del espesor de una película de poliestireno usando el método de las bandas de interferencia.
- Comprobación de la relación existente entre absorbancia y camino óptico.

#### Fundamento

El espectro infrarrojo de una molécula es, en condiciones experimentales dadas, único y característico; por ello la espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más seguras para la identificación de una sustancia.

Por otra parte, la técnica de determinación del espesor de una celda en espectroscopía infrarroja basada en las figuras de interferencia que se producen al registrar el espectro de una celda vacía, se utiliza a menudo para calcular el grosor de películas delgadas. En el caso de una celda, las interferencias tienen su origen en la diferencia existente entre el índice de refracción de las ventanas de la celda y el del aire que llena el espacio entre ellas; mientras que en el caso de la película de poliestireno (en este caso concreto) el índice de refracción del polímero es muy distinto al del aire y, en consecuencia, en las dos interfases de la película tiene lugar una reflexión significativa.

El fundamento de la tercera parte de la práctica es el cumplimiento de la Ley de Beer en espectroscopía infrarroja.

**Instrumentación** : Espectrofotómetro infrarrojo

#### Procedimiento

- 1.- Obtener los espectros de las muestras y tratar de identificarlos por comparación con espectros recogidos en la bibliografía y esquema de identificación sistemática.
- 2.- Determinar el espesor de la lámina de poliestireno a partir de la franja de interferencia.
- 3.- Trazar una recta de calibrado usando 1, 2 3 y 4 láminas de la misma película haciendo uso del método de línea de base para la determinación de la absorbancia.

#### Bibliografía:

- "Espectroscopía Infrarroja": Robert T. Conley. Ed. Alhambra.
- "Análisis Instrumental": Skoog-West. Ed. McGraw-Hill.

# ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE PELÍCULAS DE PLÁSTICO

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

## TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES

1. Identificación de polímeros:

	Comparación directa espectro	Esquema sistemático
MUESTRA 1		
MUESTRA 2		
MUESTRA 3		

2. Determinación del espesor a partir de la franja de interferencia

Nº bandas: \_\_\_\_

$v_1$ : \_\_\_\_

$v_2$ : \_\_\_\_

Espesor: \_\_\_\_\_  $\mu\text{m}$

3. Obtener la curva de calibrado relacionando Absorbancia con camino óptico (espesor) mediante el método de la línea de base.

	<i>Espesor</i>	$T_0$	$T_s$	$A$
<i>Plástico 1e</i>	<i>1</i>			
<i>Plástico 2e</i>	<i>2</i>			
<i>Plástico 3e</i>	<i>3</i>			
<i>Plástico 4e</i>	<i>4</i>			

*Ajuste por mínimos cuadrados:*

*Ecuación de la recta:*

## Práctica nº 3

### ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN MOLECULAR \_FLUORESCENCIA\_ DETERMINACIÓN DE QUININA EN AGUA TÓNICA

#### OBJETIVO

El principal objetivo de la práctica se centra en familiarizar al alumno con:

1. El **fundamento** de la espectroscopía de emisión molecular: Fluorescencia

**Objetivos complementarios:** La **aplicación de la fluorescencia molecular en la determinación de la quinina en muestras comerciales de tónica**, utilizando la propiedad fluorescente de esta sustancia.

#### FUNDAMENTO

Algunas sustancias emiten radiación visible cuando son iluminadas con luz UV. Si la emisión cesa al cesar la fuente de excitación, el fenómeno se denomina fluorescencia. La intensidad de la radiación fluorescente se puede relacionar con la concentración de la sustancia. La quinina es un compuesto fuertemente fluorescente en disolución ácida diluida, con 2 longitudes de onda de excitación (250 y 350 nm) que emite fluorescencia a 450 nm.

#### MATERIAL Y REACTIVOS

##### Instrumentación:

Fluorímetro

##### Material:

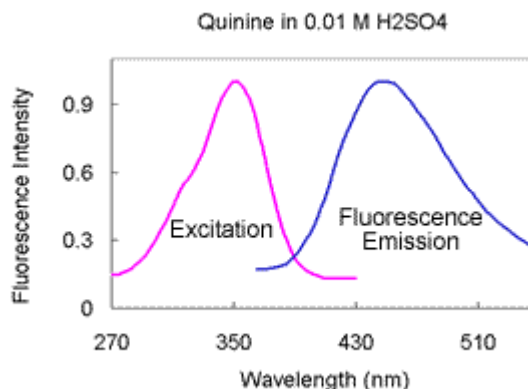
Cubetas

1 pipeta de 1 mL

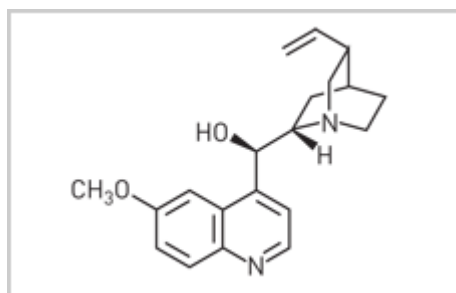
1 pipeta de 10 mL

2 vasos de precipitados de 250 mL

1 embudo pequeño



- 1 matraz aforado de 250 mL
- 2 matraces aforados de 100 mL
- 6 matraces aforados de 50 mL
- 1 vidrio de reloj
- 1 espátula
- 1 varilla



### Reactivos y Muestras:

- $H_2SO_4$  0.05 M
  - Disolución de trabajo de quinina de 100  $\mu\text{g/mL}$ : añadir 25,0 mg de quinina en un vaso de precipitados y disolverla aproximadamente con 10 mL de  $H_2SO_4$  0.05 M. Transferir la disolución a matraz aforado de 250 mL y enrasar con  $H_2SO_4$  0.05 M.
- Muestras comerciales de tónica

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 1. Preparación de la curva de calibrado:

A partir de la disolución de 100  $\mu\text{g/mL}$  de quinina, preparar en matraces aforados de 50 mL una serie de disoluciones patrón que contengan 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5  $\mu\text{g/mL}$  de quinina en  $H_2SO_4$  0.05M.

Se ha seleccionado la longitud de onda de excitación de 350 nm y la de emisión a 450 nm. Como blanco se utiliza  $H_2SO_4$  0.05 M. **Ajustar la escala de señal en el equipo utilizando el patrón más concentrado, tal y como se describe en las instrucciones del mismo.**

**A continuación, medir la fluorescencia de cada uno de los patrones y, seguidamente, la de la muestra (ver punto 2).**

#### 2. Medida de la fluorescencia en una muestra de agua tónica:

Si es preciso eliminar el  $CO_2$  y medir la fluorescencia en las mismas condiciones que los patrones. Si es preciso diluir la muestra, se hará con  $H_2SO_4$  0.05 M (de este modo también se elimina el  $CO_2$ ).

#### RESIDUOS:

- Cualquier disolución conteniendo de ácidos (ácido sulfúrico) será depositada en el correspondiente recipiente de recogida de residuos al final del experimento..

Práctica 3: **ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN MOLECULAR\_FLUORESCENCIA\_:**  
**DETERMINACIÓN DE QUININA EN AGUA TÓNICA**

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

**TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES**

Obtener la curva de calibrado intensidad de fluorescencia-concentración.

*Resultados para la Determinación de Quinina:*

[Quinina] $\mu\text{/mL}$	FI

*Ajuste por mínimos cuadrados:*

*Ecuación de la recta:*

Calcular la concentración de quinina en el agua tónica.

**Muestra Problema:** .....  $\pm$  .....  $\mu\text{g/mL}$  quinina

*Nota: Incluir todas las representaciones gráficas*

**CUESTIONES**

1. ¿Por qué se colocan dos filtros (o dos monocromadores) en un fluorímetro?
2. ¿Por qué tienen que colocarse en ángulo recto?
3. Mediante un diagrama de niveles de energía, explica por qué la longitud de onda de fluorescencia es mayor que la longitud de onda de absorción
4. El hecho de que existan pocas especies químicas que presentan fluorescencia supone una ventaja y un inconveniente ¿cuáles son?

**Bibliografía**

Skoog-Leary. Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. Madrid.

Kenkel. Analytical Chemistry for Technicians. CRC Press.



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

---

## Práctica nº 4

ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA:

Determinación de Hierro en Vino mediante Espectrometría de Absorción

Atómica con Llama

### OBJETIVOS

1. *Conocer la espectroscopía de absorción atómica (AAS) con llama*, que hace uso de las líneas atómicas específicas para cada elemento. Este elevado grado de especificidad la convierte en una de las técnicas más adecuadas para la determinación de metales.
2. *Determinar Fe en vinos de mesa mediante AAS con llama. La forma más común de introducir la muestra para el análisis es en disolución.* La muestra de vino puede introducirse directamente en el nebulizador.
3. *Estudiar el "efecto matriz" en muestras líquidas.* Se utilizará el método de calibración con patrón externo y se comprobarán los resultados con el método de adición estándar.

### INTRODUCCIÓN

La presencia de algunos metales a nivel traza en los vinos se debe a la naturaleza de los suelos de cultivo de la vid y también al proceso de elaboración. El contenido de Fe debe ser inferior a 10 mg/L, ya que concentraciones superiores pueden originar coprecipitación con polifenoles, proteínas o fosfatos, lo cual se manifiesta en la aparición de turbidez, aspecto no deseable en los procesos denominados "quebras del vino".



## MATERIAL Y REACTIVOS

### Instrumentación:

Espectrómetro de Absorción/Emisión  
Atómica con llama de  
aire/acetileno



### Material:

2 vasos de precipitados 250 mL  
1 matraz aforado de 100 mL  
1 matraz aforado de 50 mL  
10 matraces aforados de 25 mL  
Pipetas de 1, 2, 5, 10 y 20 mL.  
1 varilla

### Reactivos y Muestras:

- Disolución patrón de Fe: 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  en  $\text{HNO}_3$  al 2 %
  - $\text{HNO}_3$  concentrado
  - $\text{HNO}_3$  al 2 %
- Muestra de vino

### Seguridad:

- El ácido nítrico concentrado es corrosivo, por lo que debe manipularse con precaución dentro de la campana extractora.
- El acetileno es tóxico y muy inflamable.

## PROCEDIMIENTO

No es necesario llevar a cabo tratamiento alguno de la muestra, ya que como hemos dicho es posible su introducción directa en el nebulizador

### 1. Preparación de los patrones: método de calibrado externo

- El intervalo de linealidad está comprendido entre 0,5 y 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de Fe.
- Preparar 100 mL de una disolución patrón de hierro de 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  por dilución de la de 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , enrasando con ácido nítrico al 2 %.
- A partir de la disolución patrón de hierro de 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  preparar patrones de 0,4; 1,0; 2,5; 3,5 y 5,0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  en matraces aforados de 25 mL, enrasando con  $\text{HNO}_3$  al 2 %.
- Se prepara también un blanco, que consiste en ácido nítrico al 2 %

## 2. Preparación de los patrones: Método de la adición estándar.

**Calibración por el método de adición estándar:** Las disoluciones patrón para la curva de adición estándar se preparan de forma similar a la del calibrado externo, adicionando en matraces de 25 mL los volúmenes de de disolución patrón de hierro de 10  $\mu\text{g/mL}$  necesarios para cubrir el rango de 0.0 a 5.0  $\mu\text{g/mL}$ . Previamente a la adición de los patrones, se introducen en cada matraz un volumen fijo de 10 mL de la muestra de vino. Finalmente, las disoluciones (vino más el volumen correspondiente de patrón de hierro) se enrasan con ácido nítrico al 2 %.

**NOTA:** El contenido de hierro en los vinos es variable y en algún caso es necesario diluir la muestra con agua destilada para que la concentración se encuentre en el intervalo lineal indicado anteriormente.

## 3. Medida Instrumental:

Trabajando en modo "Energy", se selecciona la longitud de onda de 248,3 nm (ancho de rendija de 0.2 nm) con la lámpara de cátodo hueco encendida (30 mA según el fabricante). A continuación se posiciona el sistema nebulizador-mechero a la altura correspondiente al paso de la radiación de la lámpara tangente a la parte superior del mismo. En ese momento, se ajusta el cero instrumental del equipo y se procede a encender el atomizador (llama aire acetileno oxidante). Aspirando la disolución de hierro de mayor concentración y trabajando en modo "Energy" se posiciona el sistema mechero nebulizador y se ajusta el caudal de aspiración de tal forma que se obtenga la mayor intensidad de energía. Finalmente, aspirando la disolución de blanco (ácido nítrico al 2%) se hace el cero de absorbancia. A continuación, se mide la absorbancia de los patrones y de las muestras trabajando en modo "Data". La concentración en la muestra se calcula por interpolación en la recta de calibrado y en la recta de adición estándar obtenida a partir de las disoluciones patrón medidas.

## RESIDUOS:

Cualquier disolución conteniendo ácidos (ácido nítrico) será depositada en el correspondiente recipiente de recogida de residuos al final del experimento.

## Bibliografía

- Jacinto Guiteras, Roser Rubio y Gemma Fonrodona. "Curso Experimental en Química Analítica". Ed. Síntesis. Madrid 2003.
- Antonio Madrid Vicente. "Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino". Ed. A. Madrid Vicente, D.L. Madrid (1991).
- Skoog, Holler y Nieman. Principios de Análisis Instrumental, 5ª Ed. Ed Mc Graw Hill. Madrid (2000).

Práctica 4: Determinación de Hierro en Vino mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Llama

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

**TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES**

Establecer la curva de calibrado con patrón externo, representarla gráficamente y ajustarla por mínimos cuadrados.

**Resultados:**

[Fe] $\mu\text{g/mL}$	Abs

**Ajuste por mínimos cuadrados:**

**Ecuación de la recta:**

Establecer la recta de adición estándar para el procedimiento de preparación de la muestra, representarla gráficamente y ajustarla. ¿Existen problemas de efecto matriz?

**Resultados:**

[Fe] $\mu\text{g/mL}$	Abs

**Ajuste por mínimos cuadrados:**

**Ecuación de la recta:**

Calcular la concentración de hierro en las muestras de vinos.

**Muestra Problema:** .....  $\pm$  .....  $\mu\text{g/mL Fe}$

*Nota: Incluir todas las representaciones gráficas*



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

---

## Práctica nº 5

### ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA:

Determinación de potasio en agua potable mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Llama

#### OBJETIVOS

- 1 Conocer la espectroscopía de emisión atómica (AES) con llama.
- 2 Observar las principales diferencias instrumentales y operacionales a la hora de llevar a cabo determinaciones por espectrometría de absorción o de emisión atómica.
- 3 Determinar K en agua mineral mediante AES con llama.

#### INTRODUCCIÓN

Las aguas naturales utilizadas para el consumo humano contienen distintas sales de calcio, sodio, potasio, magnesio, entre otras, las cuales les confieren las propiedades de "dureza", y en cierta medida, el sabor característico a las mismas. La presencia de potasio en aguas no es perjudicial para la salud, a menos que alcancen concentraciones muy elevadas. Dependiendo de la naturaleza de la misma, el potasio en aguas potables puede alcanzar hasta una concentración de 20 mg/L.

## MATERIAL Y REACTIVOS

### Instrumentación:

Espectrómetro de Absorción/Emisión Atómica con llama de aire/acetileno

### Material:

2 vasos de precipitados 250 mL  
2 matraces aforados de 100 mL  
10 matraces aforados de 25 mL  
Pipetas de 1, 2, 5, 10 y 20 mL.  
1 varilla

### Reactivos y Muestras:

- Disolución patrón de K: 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$
- Muestra de agua embotellada

### Seguridad:

- El acetileno es tóxico y muy inflamable.



## PROCEDIMIENTO

No es necesario llevar a cabo tratamiento alguno de la muestra, ya que como hemos dicho es posible su introducción directa en el nebulizador.

### 1. Preparación de los patrones: método de calibrado externo

- Preparar 100 mL de una disolución patrón de potasio de 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , por dilución de la de 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , enrasando con agua desionizada.
- A partir de la disolución patrón de potasio anterior preparar patrones de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  en matraces aforados de 25 mL.

**NOTA:** El contenido de potasio en los aguas es variable y en algún caso es necesario diluir la muestra.

### 2. Medida Instrumental:

Trabajando en modo "Energy", se selecciona la longitud de onda de emisión de 766.5 nm (ancho de rendija de 0.2 nm) con el atomizador encendido (llama aire-acetileno oxidante) y aspirando la disolución patrón de potasio más concentrada. Igualmente, se posiciona el sistema nebulizador-mechero buscando la máxima intensidad de emisión y el caudal de aspiración mientras se aspira la disolución de potasio de mayor concentración. Establecidas las condiciones óptimas, aspirando la disolución blanco (agua desionizada), se hace el cero instrumental.

Trabajando en modo "Data" se aspiran directamente las disoluciones patrón y la de la muestra, y se determina la intensidad de emisión atómica.

Práctica 5: Determinación de Potasio en Agua Potable mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Llama

**Grupo:** ..... **Nombres** .....

**TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES**

Establecer la curva de calibrado con patrón externo, representarla gráficamente y ajustarla por mínimos cuadrados.

**Resultados:**

[K] $\mu\text{g/mL}$	Emisión

**Ajuste por mínimos cuadrados:**

**Ecuación de la recta:**

Calcular la concentración de potasio en las muestras de agua.

**Muestra Problema:** .....  $\pm$  .....  $\mu\text{g/mL K}$

*Nota: Incluir todas las representaciones gráficas*

**Bibliografía**

- Jacinto Guiteras, Roser Rubio y Gemma Fonrodona. "Curso Experimental en Química Analítica". Ed. Síntesis. Madrid 2003.
- Skoog, Holler y Nieman. Principios de Análisis Instrumental, 5ª Ed. Ed Mc Graw Hill. Madrid (2000).



# QUIMICA ANALÍTICA III

Grado en Química

3º Curso

---

## Práctica nº 6

### VOLTAMPEROMETRÍA: DETERMINACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y COBRE MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

#### OBJETIVO

Los principales objetivos de la práctica se centran en familiarizar al alumno con:

1. El **fundamento** de la voltamperometría de redisolución anódica (ASV)
2. Su **aplicación en la determinación de metales**

#### FUNDAMENTO

La voltamperometría engloba una serie de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de intensidad de corriente frente a potencial aplicado a un electrodo. Según el potencial aplicado sea más negativo o más positivo que el potencial estándar del par redox ( $E < E^{\circ}_{ox/red}$ ) se produce la reducción o la oxidación según el equilibrio:



El potencial aplicado  $E$  controla la concentración de las especies electroactivas según la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

El registro de la intensidad de corriente frente al barrido de potencial se llama voltamograma.

En la técnica de *Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV)* existen varias etapas:

1. **Preconcentración:** los cationes son reducidos en la superficie del electrodo cuando se aplica a la disolución un potencial constante más bajo que el  $E^\circ$  del par más reductor. La preconcentración se favorece con la agitación de la muestra.

2. **Reposo:** el potencial se mantiene constante en el valor seleccionado, pero cesa la agitación, para favorecer la homogeneización de la sustancia sobre el electrodo.

3. **Redisolución:** Se aplica un barrido de potenciales más positivos (anódicos) que el aplicado inicialmente. Los cationes depositados previamente en la superficie del electrodo se van disolviendo a medida que se oxidan. Si este barrido de potenciales se realiza mediante la técnica diferencial de impulsos, se obtienen picos de intensidad de corriente proporcionales a la concentración de catión en la muestra. Además, el potencial al cual el pico alcanza su máxima altura permite identificar las especies.

## MATERIAL Y REATIVOS

### Instrumentación:

Polarógrafo POLARECORD 626 (Metrohm)



### Material:

Portaelectrodos con vaso para medidas  
Electrodo de mercurio de gota estacionaria  
Electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (3M)  
Electrodo auxiliar de grafito  
Cronómetro  
2 vasos de precipitados de 250 mL  
1 pipeta graduada de 20 o 25 mL  
1 pipeta graduada de 10 mL  
2 pipetas graduadas de 1 mL

**NOTA 1:** EL MATERIAL PARA ESTA PRÁCTICA DEBE LAVARSE PRIMERO CON AGUA DEL GRIFO, SIN JABÓN NI DETERGENTE, Y DESPUES ENJUAGAR VARIAS VECES CON AGUA DESTILADA Y DESIONIZADA.

**NOTA 2:** LAS DISOLUCIONES CONTIENEN ELEMENTOS PELIGROSOS (CADMIO, MERCURIO). UTILIZAD LOS DEPÓSITOS CORRESPONDIENTES PARA VERTER LOS RESIDUOS. NO ECHAR POR EL FREGADERO LAS DISOLUCIONES.



## Reactivos y Muestras:

Mercurio tridestilado

Electrolito soporte: Tampón ácido acético/acetato de pH 4,6.

Acido nítrico 0,1 M (preparado con agua desionizada)

Disolución madre de 1 g/L (1000 ppm) en iones Cd, Cu y Pb preparada en el HNO<sub>3</sub> 0,1 M anterior.

Disolución de trabajo de 1 mg/L (1 ppm) en iones Cd, Cu y Pb preparada por dilución de la anterior con HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

- Muestra de agua problema

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Encender el polarógrafo. Fijar los siguientes parámetros:

<b>mains switch</b>	I	<b>method</b>	DP50
<b>Ustart</b>	-0,7 V	<b>Ustop</b>	+0,18 V
<b>dUdt<sup>-1</sup>/mVs<sup>-1</sup></b>	10 mV/s	<b>ΔI/ΔL</b>	nA/mm (2)
<b>Paper speed</b>	100 mV/cm		
<b>damp</b>	1	<b>Icomp</b>	según ajuste plumilla

2. Introducir en el vaso de medida 20 mL de agua desionizada (blanco) y añadirle 1 mL de tampón de acetato. Desgasificar durante 5 minutos manteniendo los electrodos sumergidos en la disolución. Electrodo de mercurio: formar una gota que penda del extremo del capilar (el tamaño de la gota ha de ser el mismo durante toda la práctica).
3. Ajuste de plumilla: interruptor 3 en "hold" y 2 en "measure". Situar la plumilla sobre la división 90 (cerca del extremo derecho del rango) de la escala mediante el potenciómetro "I comp". Poner interruptor 2 en "stand-by" y el 3 en "off".
4. Eliminar esta primera gota de mercurio. Formar una nueva gota que servirá para la determinación. Conectar el agitador magnético.
5. Obtención del voltamograma del blanco: con el interruptor 2 en "stand-by", llevar el 3 a "hold", activando inmediatamente el cronómetro. Dejar 1 minuto con agitación. Parar la agitación dejando 15 segundos de reposo. Pasar 2 a "Meas" y 3 a "sweep" para que ocurra la redisolución de los cationes.
6. Preparar la curva de calibrado: pipetear 20 mL de agua destilada, añadir 1 mL de tampón y 1,0 mL de disolución patrón de 1 ppm. Formar una nueva gota. Proceder de igual manera que con el blanco, obteniendo el voltamograma. Repetir el procedimiento completo con 2, 3 y 4 mL del patrón de cationes de 1 ppm. (Registrar los voltamogramas superpuestos).
7. Medida de la muestra de agua problema: tomar 20 mL, añadirle 1 mL de electrolito soporte y desgasificar. Obtener el voltamograma siguiendo el mismo procedimiento.

Práctica 6: DETERMINACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y COBRE MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Grupo: ..... Nombres .....

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES

CUESTIONES

1. Tabular para cada elemento investigado los valores máximos de intensidad y los potenciales a los cuales se producen dichos máximos, en las disoluciones del blanco, de los patrones y de la muestra. Comparar los potenciales formales obtenidos con los potenciales normales de la bibliografía.
2. Obtener las curvas de calibrado y determinar las concentraciones de los 3 cationes en el agua problema.
3. ¿Por qué es necesario desgasificar antes de realizar las medidas?
4. ¿Cuáles son los principales efectos negativos de la presencia de materia orgánica en las muestras?
5. ¿Cuál es la finalidad de añadir un electrolito soporte?

	Volumen añadido (mL)	Volumen Total (mL)	[ ] µg/L
Cd / Pb / Cu	1		
Cd / Pb / Cu	2		
Cd / Pb / Cu	3		
Cd / Pb / Cu	4		
Muestra 1			
Muestra 2			

	E (V)	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>	I <sub>M1</sub>	I <sub>M2</sub>
Cd							
Pb							
Cu							

## Práctica nº 7

### **CONDUCTIMETRÍA: Valoraciones conductimétricas de ácidos con NaOH INVESTIGACIÓN DEL AUMENTO FRAUDULENTO DE ACIDEZ EN VINOS**

#### **OBJETIVO**

1. Determinar la concentración de un ácido fuerte (HCl) y de un ácido débil (ácido acético) en una mezcla mediante valoración conductimétrica. Obtención de la curva de valoración utilizando una base fuerte (NaOH) y una base débil (NH<sub>4</sub>OH). Determinación de la Ka del ácido acético.
2. Investigación del aumento fraudulento de la acidez de los vinos.

#### **FUNDAMENTO**

A partir de las medidas de conductancia de una disolución se deduce el punto final de la reacción de neutralización. Las valoraciones ácido-base conductimétricas se basan en que la conductancia iónica de los H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> son muy superiores a las de los demás iones.

En la valoración del HCl con NaOH la conductancia de la disolución ácida va disminuyendo a medida que desaparecen los iones H<sup>+</sup> y aparecen en la disolución iones Na<sup>+</sup>. En el punto de equivalencia la conductancia es mínima. Después comienza a aumentar con la presencia de exceso de iones OH<sup>-</sup>. Al representar la conductancia frente al V de NaOH, el punto de equivalencia corresponde a la intersección de las dos rectas antes y después de dicho punto.

En la valoración del HAc con NaOH se produce inicialmente un descenso de la conductividad debido a la escasa ionización del HAc. Después aumenta lentamente por la aparición de los iones Ac<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>. En el punto de equivalencia aumenta bruscamente por el exceso de iones OH<sup>-</sup>.

En la valoración de una mezcla de HCl y de HAc con NaOH se obtendrán 2 puntos de equivalencia.

La constante de disociación del ácido acético puede calcularse a partir de los datos recogidos durante la valoración del ácido acético y del ácido clorhídrico con NaOH.

Es preciso conocer:

- (1) la concentración del HAc al principio de su valoración, dato que se obtiene directamente de la curva.
- (2) la conductancia de la disolución del HAc.
- (3) la conductancia de la disolución del HAc si estuviese ionizado al 100%, que se calcula a partir de las curvas de valoración, sabiendo que:

$$L_{HAc(100\%)} = L_{NaAc} + L_{HCl} - L_{NaCl}$$

El grado de ionización del HAc viene dado por:  $\alpha = \frac{L_{HAc}}{L_{HAc(100\%)}}$

La constante de disociación se calcula: 
$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$
 siendo  $C$ , la concentración molar del HAc utilizado en las medidas de conductancia.

#### Instrumentación y material

- Conductímetro - 1 bureta de 50 mL con soporte
- agitador magnético - 1 pipeta de 10 mL
- 3 vasos de precipitados 250 mL - 1 matraz aforado de 50 mL

#### Reactivos y Muestras:

- KCl 0,01 M (0,7455 g/L) - NaOH 2 M
- HCl 0.1 M - HAc 0.1 M
- mezcla problema de HCl y HAc

### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Encender el conductímetro y esperar 10 min. a que se estabilice. Calibrarlo con la disolución de KCl 0,01 M siguiendo las instrucciones.

#### **A) Valoración de ácidos con NaOH**

1. Medir la conductancia de 100 mL de HCl 0.1 M en un vaso de precipitados, sumergiendo los electrodos en la disolución.
2. Introducir el agitador en la disolución y añadir desde la bureta pequeños volúmenes de NaOH 2 M (de aprox. 1 mL) hasta un total de 10-12 mL.
3. Retirar el vaso y lavar los electrodos con agua destilada.
4. Realizar el mismo procedimiento (puntos 2, 3 y 4) para 100 mL de HAc 0.1 M.
5. Repetir el procedimiento para 100 mL de la mezcla problema de HCl y HAc.
6. Representar las curvas de conductancia frente a V mL de valorante y determinar el punto de equivalencia en los 3 casos.
7. Interpretar los resultados obtenidos.
8. Determinar la concentración molar de cada ácido.

#### **B) Determinación de la Ka del HAc**

A partir de los datos de conductancia de las valoraciones del HCl y del HAc con NaOH, utilizar las ecuaciones correspondientes para calcular el valor de Ka.

#### **C) Investigación de la adición fraudulenta de ácidos minerales al vino**

1. Medir la conductancia de 100 mL de una muestra de vino con garantía de origen y de una muestra de vino del que se sospecha la adición de ácidos minerales.
2. Realizar la valoración con NaOH 2 M y representar las curvas de valoración conductimétrica (añadir los primeros 5 mL a intervalos de 0,5 mL).
3. Interpretar los resultados obtenidos.

#### **Bibliografía**

Skoog-Leary. Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. Madrid.

## Práctica 7: VALORACIONES CONDUCTIMÉTRICAS DE ÁCIDOS CON NaOH INVESTIGACIÓN DEL AUMENTO FRAUDULENTO DE ACIDEZ EN VINOS

*Grupo:* ..... *Nombres* .....

.....

### TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS y CUESTIONES

#### A) Valoración de ácidos con NaOH

1. Representar las curvas de conductancia frente a V mL de valorante (NaOH) y determinar el punto de equivalencia en los 3 casos (valoración de HCl, valoración de HAc, valoración de la mezcla problema).
2. Interpretar los resultados obtenidos.
3. Determinar la concentración molar de cada ácido.
4. Determinar la concentración molar de cada ácido en la muestra problema.

#### B) Determinación de la Ka del HAc

A partir de los datos de conductancia de las valoraciones del HCl y del HAc con NaOH, utilizar las ecuaciones correspondientes para calcular el valor de Ka.

#### C) Investigación de la adición fraudulenta de ácidos minerales al vino

1. Medir la conductancia de 100 mL de una muestra de vino con garantía de origen y de una muestra de vino del que se sospecha la adición de ácidos minerales.
2. Realizar la valoración con NaOH 2 M y representar las curvas de valoración conductimétrica (añadir los primeros 5 mL a intervalos de 0,5 mL).
3. Interpretar los resultados obtenidos.