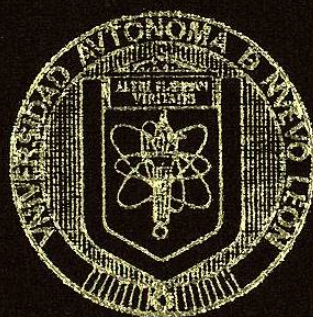


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS



DETERMINACION DEL ION CLORURO EN MATERIAS
RELACIONADAS CON EL CEMENTO PORTLAND
USANDO EL ELECTRODO DE ION SELECTIVO.

TESIS
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD
QUIMICA ANALITICA

POR

L.C.Q. LAURA ISABEL CEPEDA GONZALEZ

1983

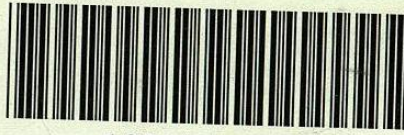
TM

Z 5 5 2 1

F C Q

1 9 8 3

C 4



1020074658

**INVENTARIADA
AUDITORIA
U. A. N. L.**



**FAC. CIENCIAS
QUÍMICAS**

**DIRECCION GENERAL DE
ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**DIVISION ESTUDIOS
SUPERIORES BIBLIOTECA**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS



**DETERMINACION DEL ION CLORURO EN MATERIAS
RELACIONADAS CON EL CEMENTO PORTLAND
USANDO EL ELECTRODO DE ION SELECTIVO**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD
QUÍMICA ANALÍTICA**

FOR

L.C.Q. LAURA ISABEL CEPEDA GONZÁLEZ

1983

T
Z5521
FCQ
1983
C4



FONDO TESIS

62966

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

ESCUELA DE GRADUADOS

Agosto de 1983

Señor Director de la Escuela de Graduados;

Ing. Ezequiel Castillo Prieto

La Tesis elaborada por la

L.C.Q. Laura Isabel Cepeda González

intitulada

DETERMINACION DEL ION CLORURO EN MATERIAS
RELACIONADAS CON EL CEMENTO PORTLAND USANDO
EL ELECTRODO DE ION SELECTIVO.

ha sido aceptada como requisito parcial para
optar al grado académico de

FAC. CIENCIAS
QUIMICAS



MAESTRA EN CIENCIAS

especialidad QUIMICA ANALITICA

Comité Supervisor de Tesis

DIVISION ESTUDIOS
SUPERIORES BIBLIOTECA

Asesor

Sinodal

Sinodal

Ing. Ramón Poo U.

M.C. Blanca E. De S.

Dr. Gabriel Gojón Z.

Comité de la escuela de Graduados

Sólo se podrán publicar los datos de esta tesis con autorización
del Comité de la Escuela de Graduados.

I N D I C E

RESUMEN.....	1
BREVE HISTORIA DEL DESARROLLO DE LOS ELECTRODOS DE ION SELECTIVO.....	2
INTRODUCCION.....	3
MATERIALES.....	4
*INSTRUMENTOS.....	4
-Electrodo combinado para cloruros Figura No. 1.....	5
METODOS	
*DETERMINACION DE LA FUERZA IONICA DE LAS SOLUCIONES.....	6
-Composición de las muestras usadas como estandares para el análisis de cloruros Tabla No. 1.....	6
-Concentración y fuerza iónica en base a la composición del estándar No. 1 Tabla No. 2.....	7
-Concentración y fuerza iónica en base a la composición del estándar No. 2 Tabla No. 3.....	8
-Concentración y fuerza iónica en base a la composición del estándar No. 3 Tabla No. 4.....	9
-Concentración y fuerza iónica en base a la composición del estándar No. 4 Tabla No. 5.....	10
*INFLUENCIA DE LA FUERZA IONICA Y EL p _H DE LA SOLUCION EN LA RESPUESTA DEL ELECTRODO.....	11

-Influencia del pH en el potencial de una solución estándar de 100 ppm manteniéndose constante la fuerza iónica en 0.4 M. Tabla No. 6.....	12
-Influencia de la fuerza iónica en el potencial de una solución estándar de 100 ppm manteniéndose constante el pH. Tabla No. 7	13
*CURVAS DE CALIBRACION Y LINEARIDAD EN LA RESPUESTA DEL ELECTRODO.....	14
-Variación del potencial en función de la concentración de cloruros para determinar las curvas de calibración. Tabla No. 8	15
Tratamiento con ácido nítrico Gráfica No. 1	16
Fusión con metaborato de litio dihidratado Gráfica No. 2	17
Sinterización con óxido de zinc-carbonato de sodio. Gráfica No. 3	18
*TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	
-Tratamiento con ácido nítrico	20
-Fusión con metaborato de litio dihidratado....	20
-Sinterización con óxido de zinc-carbonato de sodio.....	21
*ANALISIS DE LA MUESTRA	22
-Titulación Potenciométrica.....	23

Detección grafica del punto de equiva-	
lencia.....	24
Detección matemática del punto de	
equivalencia.....	24
-Lectura Directa	28
*TRATAMIENTO ESTADISTICO DE DATOS.....	30
*RESULTADOS	
-Tratamiento con ác. nítrico y determina-	
ción mediante Titulación Potenciométrica	
Tabla No. 9	31
-Tratamiento con metaborato de litio y	
determinación mediante Titulación Poten-	
ciométrica. Tabla No. 10.....	32
-Tratamiento con óxido de zinc-carbonato	
de sodio y determinación mediante	
Titulación Potenciométrica.	
Tabla No. 11	33
-Tratamiento con ác. nítrico y determina	
ción mediante Lectura Directa.	
Tabla No. 12	34
-Tratamiento con metaborato de litio y	
determinación mediante Lectura Directa.	
Tabla No. 13	35
-Tratamiento con óxido de zinc-carbonato	
de sodio y determinación mediante Lectura	
Directa. Tabla No. 14	36
*CONCLUSIONES	37
-Tratamiento con ácido nítrico.	
Ventajas y desventajas.....	38

-Fusión con metaborato de litio dihidratado	
Ventajas y desventajas.....	39
-Sinterización con óxido de zinc-carbonato	
de sodio. Ventajas y desventajas.....	40
-Titulación Potenciométrica	
Ventajas y desventajas.....	41
-Lectura Directa	
Ventajas y desventajas.....	42
*BIBLIOGRAFIA.....	43

R E S U M E N

Este trabajo describe la determinación del ión cloruro en materias relacionadas con el Cemento Portland -- usando el Electrodo de Ión Selectivo.

Se comparan 3 métodos de preparación de la muestra;

- a).- Tratamiento con ácido nítrico.
- b).- Fusión con metaborato de litio dihidratado
- c).- Sinterización con carbonato de sodio-óxido de zinc.

y 2 métodos de análisis;

- a).- Titulación Potenciométrica
- b).- Lectura Directa.

para este último considerando la influencia de la fuerza iónica del medio y el pH de la solución.

Se concluye que tanto la fuerza iónica del medio como el pH de la solución influyen en la respuesta del electrodo; el segundo con mucha mayor fuerza que el primero por lo que deben tomarse en cuenta haciendo los -- ajustes necesarios al preparar los estándares y blancos.

El tratamiento con metaborato de litio dihidratado reporta un porcentaje de error más pequeño que los otros en la determinación por Lectura Directa.

El análisis mediante la Titulación Potenciométrica no se recomienda con ninguno de los tratamientos de muestra, porque además de tener un porcentaje de error muy -- grande es un proceso lento y laborioso.

BREVE HISTORIA DEL DESARROLLO DE LOS ELECTRODOS DE ION-
SELECTIVO.

La historia comienza (2) con la detallada investigación de Haber y Klemersiewicz quienes demostraron que un electrodo de vidrio sensible a hidrógeno responde a este de acuerdo a la ecuación de Nernst.

En 1934, Lengyel y Blum mostraron que un electrodo hecho de vidrio conteniendo Al_2O_3 ó B_2O_3 da respuesta - nerstniana a los iones sodio. Subsecuentemente Nicolsky en Rusia y Eisenman en los Estados Unidos estudiaron las propiedades de muchas familias de vidrios y dedujeron - teorías para el origen del potencial del electrodo de -- vidrio.

Kolthoff y Sanders en los treintas prepararon electrodos sensibles a haluros con lentejas de AgX .

A finales de los cincuentas Tendeloo y Krips produjeron un electrodo sensible a Calcio con una membrana de parafina conteniendo oxalato de calcio pero la fabricación de este electrodo no fué satisfactoria en varios as pectos.

Pungos y Lollós-Rokosinyi produjeron un electrodo de membrana con parafina conteniendo AgI , y demostraron la selectividad del electrodo a iones yoduro en presencia de iones cloruro.

Los electrodos de ión Selectivo de haluros comenzaron a comercializarse en Hungría en 1965.

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

En los últimos 12 años se ha incrementado mucho el interés por los electrodos de Ión Selectivo y su desarrollo ha abierto un nuevo campo de Potenciometría.

Estos electrodos son sensibles a la actividad de los iones en solución (1) debido a una membrana de $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ para el caso del electrodo sensible a cloruro, que al estar en contacto con una solución que contiene iones cloruros, los iones Ag^+ se disuelven en la superficie de la membrana y el electrodo desarrolla un potencial debido a esta concentración de Ag^+ , la cual es equivalente a la concentración de ión Cl^- libre en la muestra. El potencial es medido contra un potencial de referencia constante. La medida del potencial corresponde a la cantidad de cloruro presente en la muestra y es descrito por la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 - S \log (A)$$

donde:

E = potencial medido del electrodo

E_0 = potencial de referencia

A = Concentración efectiva de cloruro libre en la solución.

S = pendiente del electrodo.

A es la actividad ó concentración efectiva de cloruro y esta relacionada con la concentración de iones Cl^- libres C_f y el coeficiente de fuerza iónica γ mediante la ecuación:

$$A = \gamma C_f$$

M A T E R I A L E S

Los siguientes materiales fueron seleccionados como estandares:

muestra No. 1 conteniendo 0.03 por ciento de cloruro

muestra No. 2 conteniendo 0.26 por ciento de cloruro

muestra No. 3 conteniendo 1.01 por ciento de cloruro

muestra No. 4 conteniendo 2.15 por ciento de cloruro

INSTRUMENTOS

1.- Analizador de Iones

Marca Orion Research

Modelo 901 con microprocesador.

2.- Electrodo combinado para cloruros

Marca Orion Research

No. Cat. 961700 (Figura No. 1)

3.- Electrodo combinado para la determinación de pH

Marca Corning

No. Cat. 476182

4.- Horno Leco

Temperatura Máxima 3000 °F.

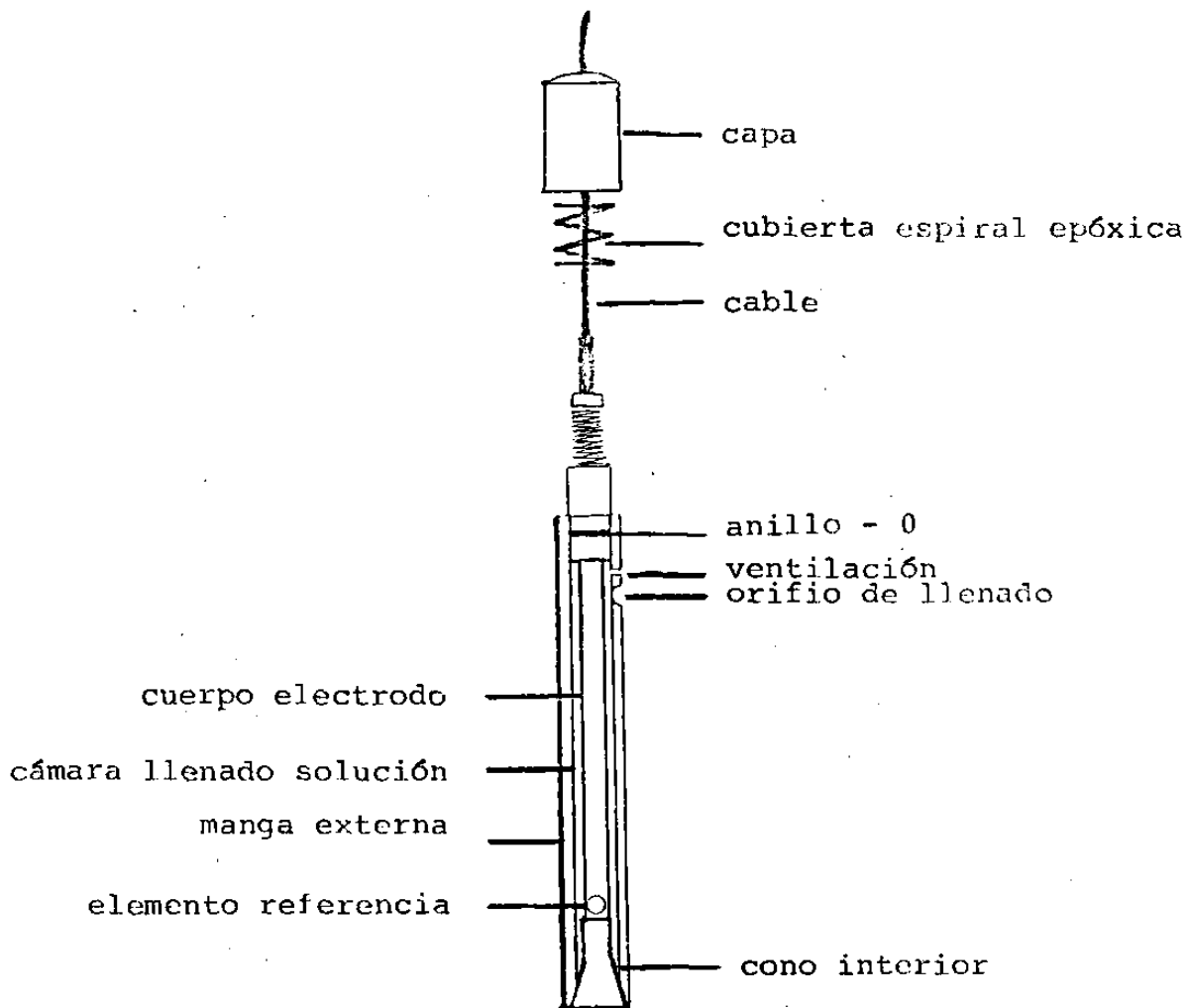


FIGURA No. 1

ELECTRODO COMBINADO PARA CLORUROS
 MARCA ORION RESEARCH MOD.961700.

M E T O D O S

DETERMINACION DE LA FUERZA IONICA DE LAS SOLUCIONES

Si la fuerza iónica de fondo de la solución es alta y constante en relación a la concentración del ión sensible, el coeficiente de actividad es constante y la actividad es directamente proporcional a la concentración. Para determinar la fuerza iónica de la muestra en solución es necesario hacer uso de la expresión matemática - que la define: (1)

$$F.I. = \frac{1}{2} \sum C_j z_j^2$$

donde:

C_j = Concentración del ión j

z_j = Carga del ión j

y de la composición de las muestras

	Std. No.1	Std. No.2	Std. No.3	Std. No. 4
SiO ₂	14.93	22.12	15.76	15.76
Al ₂ O ₃	3.10	2.96	3.40	3.40
Fe ₂ O ₃	1.95	1.44	2.30	2.30
CaO	43.24	56.14	63.40	63.40
K ₂ O	0.53	1.91	6.15	7.87
Na ₂ O	0.50	0.76	1.08	2.28
SO ₃	0.64	1.24	4.04	7.83
Cl ⁻	0.03	0.26	1.01	2.15
P.I.	36.00	13.27	4.18	3.74

Tabla No. 1 Composición de las muestras usadas como estándares para el análisis de cloruros.

MATERIAL	COMPOSICION EN %	CONCENTRACION CATION MOLES/LT.			FUERZA IONICA		
		HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ O	ZnO-Na ₂ CO ₃	HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ O	ZnO-Na ₂ CO ₃
Std. No.1	Ca 30.89	0.0386	0.001000	0.001900	0.0771	0.003900	0.003900
	Si 6.97	0.0124	0.000600	0.000600	0.0994	0.001200	0.001200
	Al 1.64	0.0015	0.000100	0.000100	0.0068	0.000300	0.000300
	Fe 1.36	0.0006	0.000030	0.000030	0.0027	0.000100	0.000100
	S 0.26	0.0004	0.000020	0.000020	0.0069	0.000300	0.000300
	K 0.44	0.0003	0.000014	0.000014	0.0001	0.000007	0.000007
	Na 0.37	0.0004	0.000020	0.000020	0.0002	0.000010	0.000010
	reactivo	0.6800	0.277200	0.070000	0.3400	0.138600	0.035000
		FUERZA IONICA TOTAL			0.5332	0.144400	0.040800

Tabla No. 2 Concentración y Fuerza Iónica en base a la composición del estandard No. 1

MATERIAL	COMPOSICION EN %	CONCENTRACION CATION MOLES/LT.			FUERZA IONICA			
		HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ O	ZnO-Na ₂ CO ₃	HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ O	ZnO-Na ₂ CO ₃	
Std. No.2	Ca	40.12	0.0501	0.002500	0.1001	0.005000	0.005000	
	Si	10.34	0.0184	0.000900	0.1473	0.007400	0.007400	
	Al	1.57	0.0015	0.000100	0.0065	0.000300	0.000300	
	Fe	1.01	0.0005	0.000025	0.0020	0.000100	0.000100	
	S	0.49	0.0007	0.000040	0.0133	0.000700	0.000700	
	K	1.59	0.0010	0.000100	0.0005	0.000025	0.000025	
	Na	0.56	0.0006	0.000030	0.0003	0.000015	0.000015	
	reactivo		0.6800	0.277200	0.070000	0.3400	0.138600	0.035000
			FUERZA IONICA TOTAL			0.6100	0.152100	0.048500

Tabla No. 3 Concentración y Fuerza Iónica en base a la composición del estandar No.2

MATERIAL	COMPOSICION EN %	CONCENTRACION CATION MOLES/LIT			FUERZA IONICA			
		HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃	HNO ₃	HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃		
Std. No.3	Ca	45.30	0.0565	0.002800	0.1131	0.005700	0.005700	
	Si	7.37	0.0131	0.000700	0.1049	0.005200	0.005200	
	Al	1.80	0.0017	0.000100	0.0075	0.000400	0.000400	
	Fe	1.61	0.0007	0.000040	0.0032	0.000200	0.000200	
	S	1.62	0.0024	0.000100	0.0433	0.002200	0.002200	
	K	5.11	0.0033	0.000200	0.0016	0.000100	0.000100	
	Na	0.80	0.0009	0.000004	0.00045	0.000002	0.000002	
	reactivo		0.6800	0.277200	0.34000	0.138600	0.035000	
			FUERZA IONICA TOTAL			0.61410	0.152400	0.048500

Tabla No. 4 Concentración y fuerza Iónica en base a la composición del estándar No.3

MATERIAL	COMPOSICION EN %	CONCENTRACION CATION MOLES/LT.			FUERZA IONICA		
		HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃	HNO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃	LiBO ₂ ·2H ₂ OZnO-Na ₂ CO ₃
Std. No.4	Ca 45.31	0.0565	0.00280	0.00280	0.1131	0.00570	0.00570
	Si 7.37	0.0131	0.00070	0.00070	0.1049	0.00520	0.00520
	Al 1.80	0.0017	0.00010	0.00010	0.0075	0.00040	0.00040
	Fe 1.61	0.0007	0.00004	0.00004	0.0032	0.00020	0.00020
	S 3.14	0.0021	0.00020	0.00020	0.0383	0.00420	0.00420
	K 6.53	0.0042	0.00020	0.00020	0.0021	0.00010	0.00010
	Na 1.69	0.0018	0.00010	0.00010	0.0009	0.00005	0.00005
	reactivo	0.6800	0.27720	0.27720	0.3400	0.13860	0.03500
				FUERZA IONICA TOTAL	0.6100	0.15450	0.05090

Tabla No. 5 Concentración y Fuerza Iónica en base a la composición del estandar No.4

INFLUENCIA DE LA FUERZA IONICA Y EL pH DE LA SOLUCION
EN LA RESPUESTA DEL ELECTRODO.

La influencia del pH y la fuerza iónica de la solución es un aspecto determinante que debe ser evaluado cuidadosamente antes de iniciar el análisis con el electrodo de Ión Selectivo (3), debido a que el primer factor puede constituir una interferencia cuando la relación $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] = 80$ (1) la cual puede ser eliminada llevando la solución a un $\text{pH}=4$ con ácido nítrico. El segundo factor puede influir en el tiempo de respuesta, reproducibilidad de la señal, precisión y exactitud de la respuesta.

Para evaluar esta influencia se prepararon soluciones estándar de 100 ppm en las cuales se varió la fuerza iónica de 0.1 a 0.5 sin ajuste de pH, otras soluciones de 100 ppm ajustando su fuerza iónica a 0.4 y variando el pH de 0.292 a 6.554 .

Se midió el potencial a cada una de las soluciones.

Sl'n 100 ppm		F.I. = 0.4 M	
pH		Potencial (mv)	
0.292		25.1	
0.476		29.7	
0.754		40.4	
1.068		48.5	
6.554		56.9	

Tabla No. 6 Influencia del pH en el potencial de una solución estandard de 100 ppm manteniendose constante la fuerza Iónica en 0.4 M.

Sl ⁿ 100 ppm sin ajuste de pH	
Fuerza iónica	Potencial (mv)
0.1	63.5
0.2	64.8
0.3	65.3
0.4	65.6
0.5	65.9

Tabla No. 7 Influencia de la Fuerza Iónica - en el potencial de una solución estandard de 100 ppm manteniendo constante el pH.

CURVAS DE CALIBRACION Y LINEARIDAD EN LA RESPUESTA DEL
ELECTRODO.

El método de lectura directa es un procedimiento -- simple para determinar la concentración de iones cloruro libres en un gran número de muestras, pues sólo es necesario una lectura por cada muestra y las curvas de calibración se deben construir solamente para determinar -- la linealidad en la respuesta del electrodo, principal -- mente cuando las muestras tienen muy bajo contenido de -- cloro.

Para esto se prepararon soluciones estándar de 0.1 1, 10, 100, 1000 ppm de Cl^- en cada uno de los tratamientos de muestra; fusión con metaborato de litio, sinterización con óxido de zinc-carbonato de sodio y el de ácido nítrico, se determinó el potencial correspondiente. El ajuste de fuerza iónica se hizo con solución ISA -- (nitrato de sodio 5 M).

Para obtener las curvas de calibración se graficó Log CONC. Cl^- en la abscisa vs potencial (mv) en la ordenada.

TRATAMIENTO CON AC. NITRICO

ppm	Log. CONC.	E (mv)
0.1	-1	+37.0
1	0	+20.1
10	1	-23.1
100	2	-81.8
1000	3	-140.4

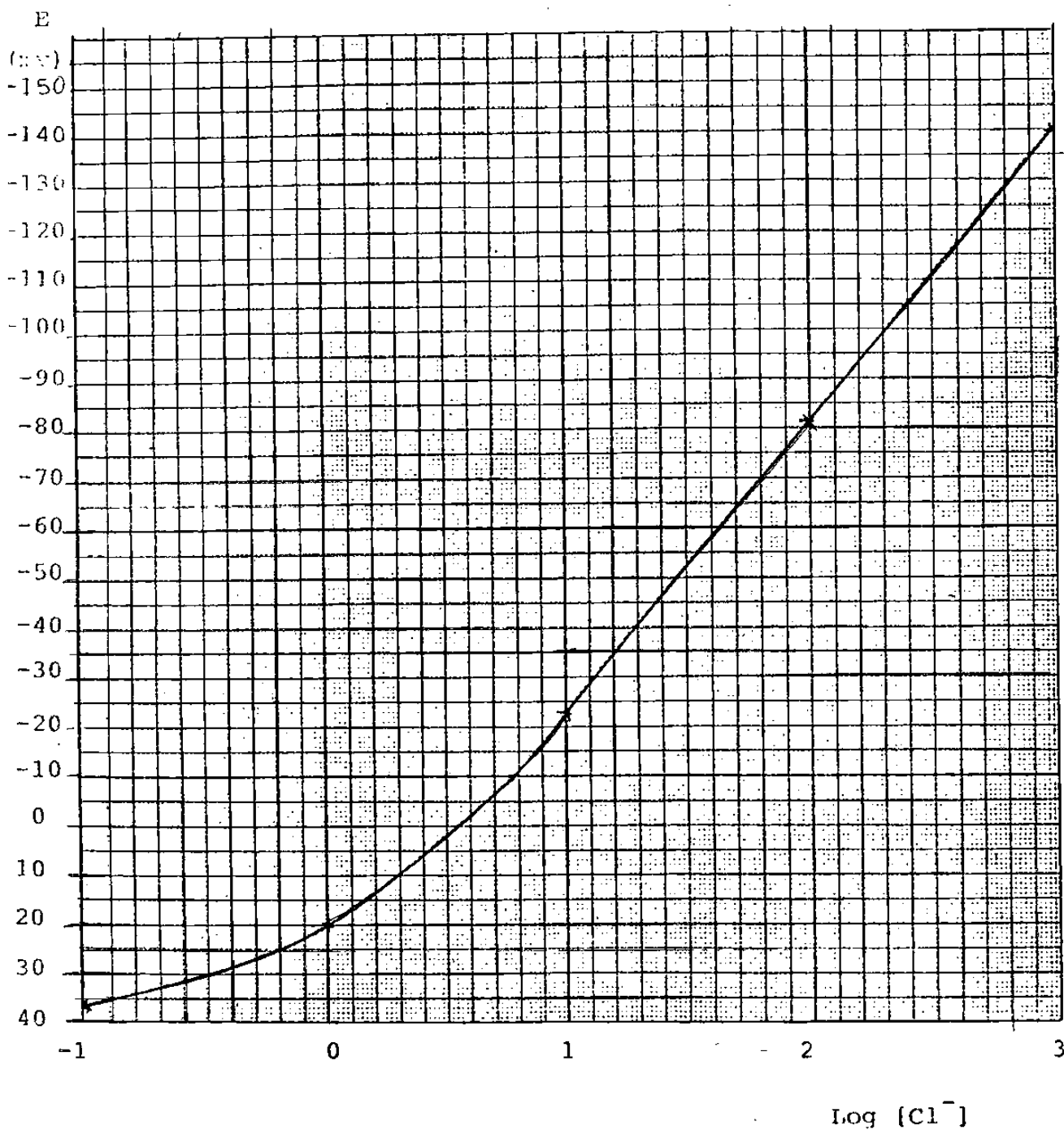
FUSION CON METABORATO DE LITIO DIHIDRATADO

ppm	Log. CONC.	E (mv)
0.1	-1	+142.4
1	0	+127.4
10	1	+85.4
100	2	+27.8
1000	3	-30.9

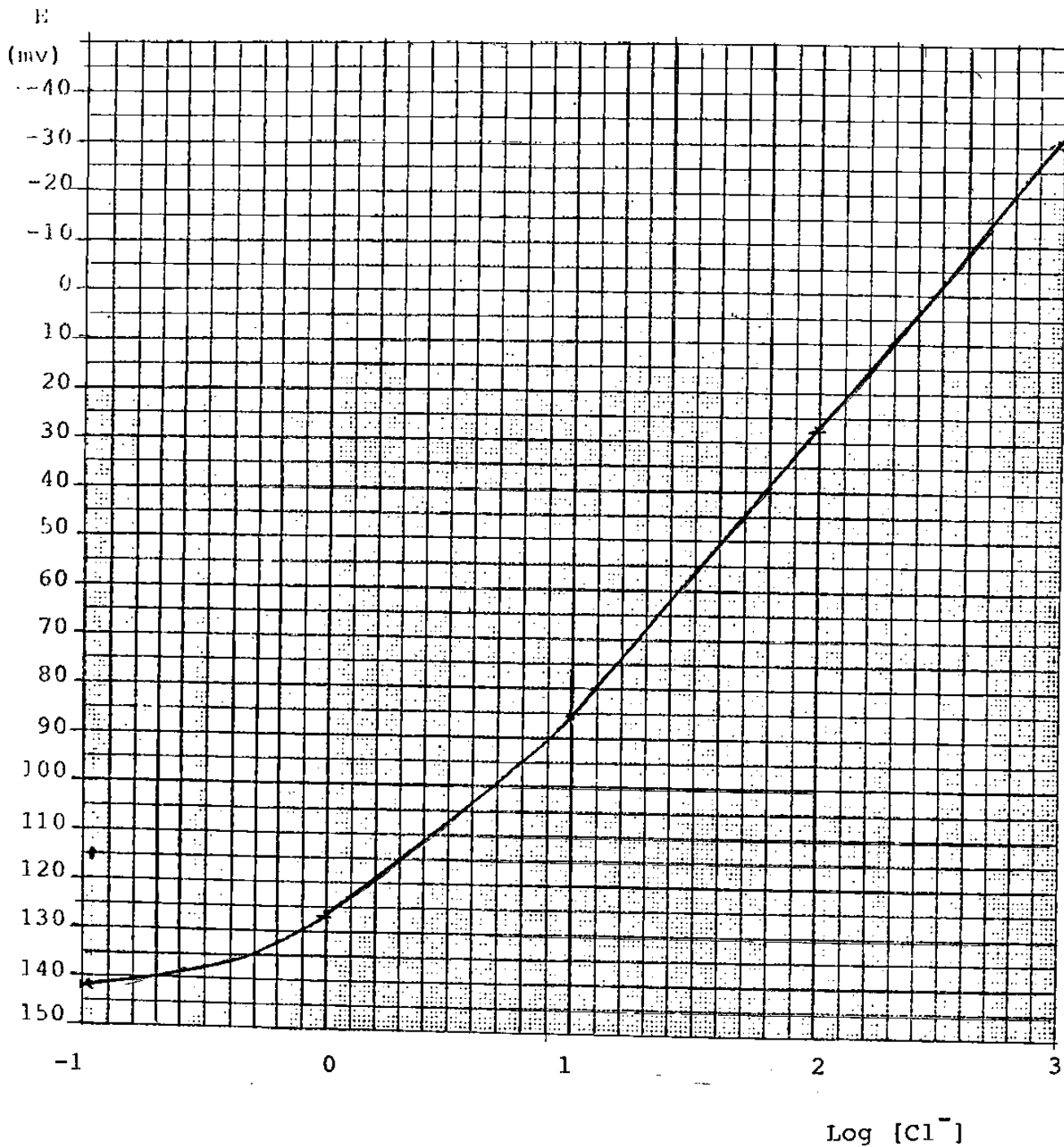
SINTERIZACION OXIDO DE ZINC CARBONATO DE SODIO

ppm	Log. CONC.	E (mv)
0.1	-1	+169.5
1	0	+156.2
10	1	+111.3
100	2	+54.1
1000	3	-4.4

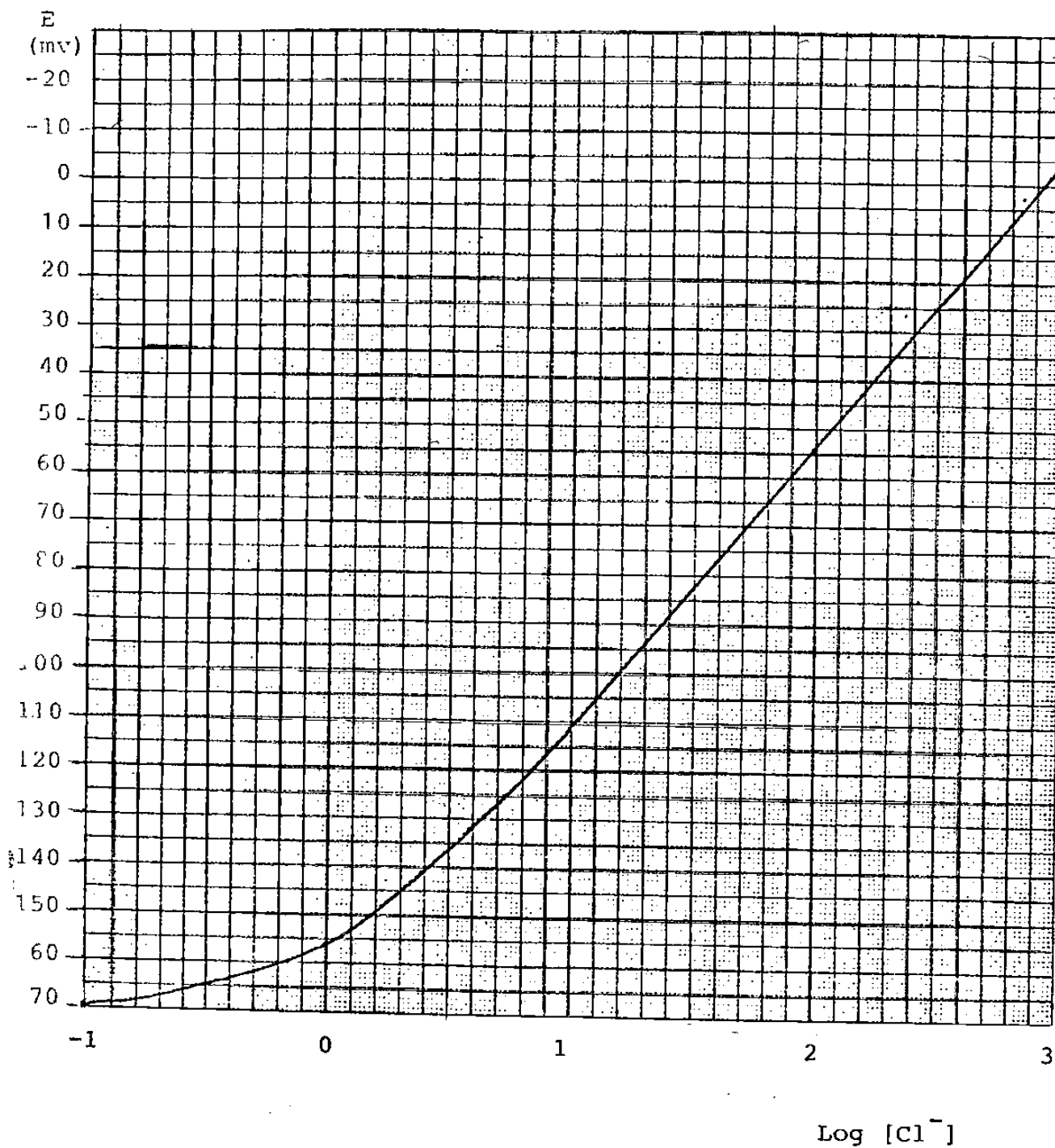
Tabla No. 8 Variación del potencial en función de la concentración de cloruros para determinar las curvas de calibración.



Grafica No. 1 Respuesta del electrodo para el tratamiento con ácido nítrico.



Grafica No. 2 Respuesta del electrodo para la fusión con metaborato de litio dihidratado.



Grafica No. 3 Respuesta del electrodo para la sinterización con óxido de zinc-carborato de sodio.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

El primer método seleccionado para tratar la muestra es el recomendado por las normas de la ASTM (4), el cual involucra una ebullición rápida con ácido nítrico (1:1), y la eliminación del residuo por filtración.

Dentro de los tratamientos, la fusión con metaborato de litio seguida por una agitación en solución ácida para disolver, ha comenzado a ser popular los últimos 15 años, por su rapidez y simplicidad (5), debido a esto fué seleccionado como el segundo método para disolver la muestra.

El tercer método, el cual elimina Al, Si y Fe de la solución reteniéndolos como silicatos y aluminatos de zinc en un residuo insoluble, involucra una sinterización con óxido de zinc-carbonato de sodio, seguida por una disolución en agua con agitación en ultra sonido.

(6)

TRATAMIENTO CON ACIDO NITRICO

- * Pesar 5 g. de muestra
- * Adicionar 75 ml de agua destilada
- * Adicionar 15 ml de ácido nítrico (1:1)
- * Tapar con un vidrio de reloj y llevar a ebullición rápidamente.
- * Enfriar y filtrar por gravedad en papel Whatman No. 41
- * Ajustar el pH a 4.1 con solución de NaOH (saturada, concentrada y diluida)
- * Aforar a 1 lt. con agua destilada.

FUSION CON METABORATO DE LITIO DIHIDRATADO

- * Pesar 250 mg de muestra y 1.7236 g de $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en un crisol de grafito.
- * Calentar en el horno a 1000 °C durante 15 minutos.
- * Verter la masa fundida en un vaso conteniendo 60 ml de HNO_3 al 4 %.
- * Agitar magnéticamente hasta disolución completa
- * Ajustar el pH a 4.1 con solución de NaOH (saturada, concentrada y diluida)
- * Aforar a 250 ml con agua destilada.

INTERIZACION CON OXIDO DE ZINC-CARBONATO DE SODIO

- * Pesar 250 mg de muestra, 250 mg de ZnO y 1.25 g de Na_2CO_3 en un crisol de platino.
- * Calentar en el horno a 1000 °C durante 30 minutos
- * Colocar el crisol en un vaso conteniendo 60 ml de agua destilada.
- * Calentar en Baño Maria durante 30 minutos
- * Aplicar ultra sonido durante 30 minutos.
- * Filtrar por gravedad en papel Whatman No. 42
- * Ajustar el pH a 4.1 con solución de HNO_3 (1:1) y 0.1 M
- * Aforar a 250 ml con agua destilada.

ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Para el análisis de las muestras ya puestas en solución se seleccionaron 2 métodos para la determinación de cloruros:

- 1).- El recomendado por las normas de la ASTM (4), el cual involucra una titulación potenciométrica gradual con nitrato de plata 0.05 N (estandarizado) midiendo el potencial (mv) en cada adición y determinando el punto de equivalencia mediante los Δ mv y Δ^2 mv. Otro método para determinar el punto de equivalencia es mediante la gráfica de ml de AgNO_3 vs potencial (mv), trazar el paralelogramo y encontrar el punto central.

- 2).- El recomendado en el catálogo proporcionado por el proveedor (1), que involucra la calibración del potenciómetro con una solución estándar cuya concentración de cloruros sea muy cercana a la esperada en la muestra y ajuste con una solución blanco, la concentración de cloruros en la muestra se lee directamente en ppm. Este procedimiento se recomienda como uno de los más exactos y apropiados para control de calidad.

62966

b).- Adicionar:

* 5 ml de NaCl 0.05 N al tratamiento con HNO_3 .

* 1 ml de NaCl 0.05 N a los tratamientos con $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnO-Na}_2\text{CO}_3$.

c).- Titular gradualmente con sol'n AgNO_3 :

* 0.05 N al tratamiento con HNO_3

* 0.005 N a los tratamientos con $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnO-Na}_2\text{CO}_3$.

hasta el punto de equivalencia y además un pequeño exceso tomando las lecturas de potencial (mv) en cada adición.

3.- Determinación del punto de equivalencia.

Se puede obtener por 2 métodos:

a).- GRAFICAMENTE. En este caso se construye la curva graficando ml de AgNO_3 añadidos en la abscisa y potencial (mv) en la ordenada y - mediante el método del paralelogramo (ver - la figura No. 2) se determina el punto de equivalencia. (7)

b).- MATEMATICAMENTE. En este caso se hace mediante el uso de los Δ_{mv} y Δ_{mv}^2 (4).
Ejemplo en la siguiente tabla de valores.

ml AgNO ₃	Potencial (mv)	Δ mv	Δ^2 mv
5.0	137.5		
5.2	146.3	8.8	
5.4	161.0	14.7	5.9
5.6	183.0	22.0	7.3
5.8	210.5	27.0	5.0
6.0	228.6	18.1	8.9
6.2	239.5	10.9	7.2
6.4	249.0	9.5	1.4
6.6	255.8	6.8	2.7
6.8	260.0	4.2	2.6
7.0	263.0	3.0	1.2

Primero hay que localizar dos Δ^2 mv consecutivos cuya diferencia sea la mayor de todas.

En seguida se aplica la siguiente fórmula:

$$P. \text{ equiv.} = A + \frac{a}{a + b} (C)$$

donde:

A = ml de AgNO₃ correspondientes a la diferencia entre dos Δ^2 mv más grande.

a = Δ^2 mv menor

b = Δ^2 mv mayor

C = Incrementos de volumen durante la titulación.

Aplicando la ecuación a la tabla de datos anterior tenemos:

$$P. \text{ equiv.} = 5.6 + \frac{5.0}{5.0 + 8.9} (0.2)$$

$$P. \text{ equiv.} = 5.67 \text{ ml.}$$

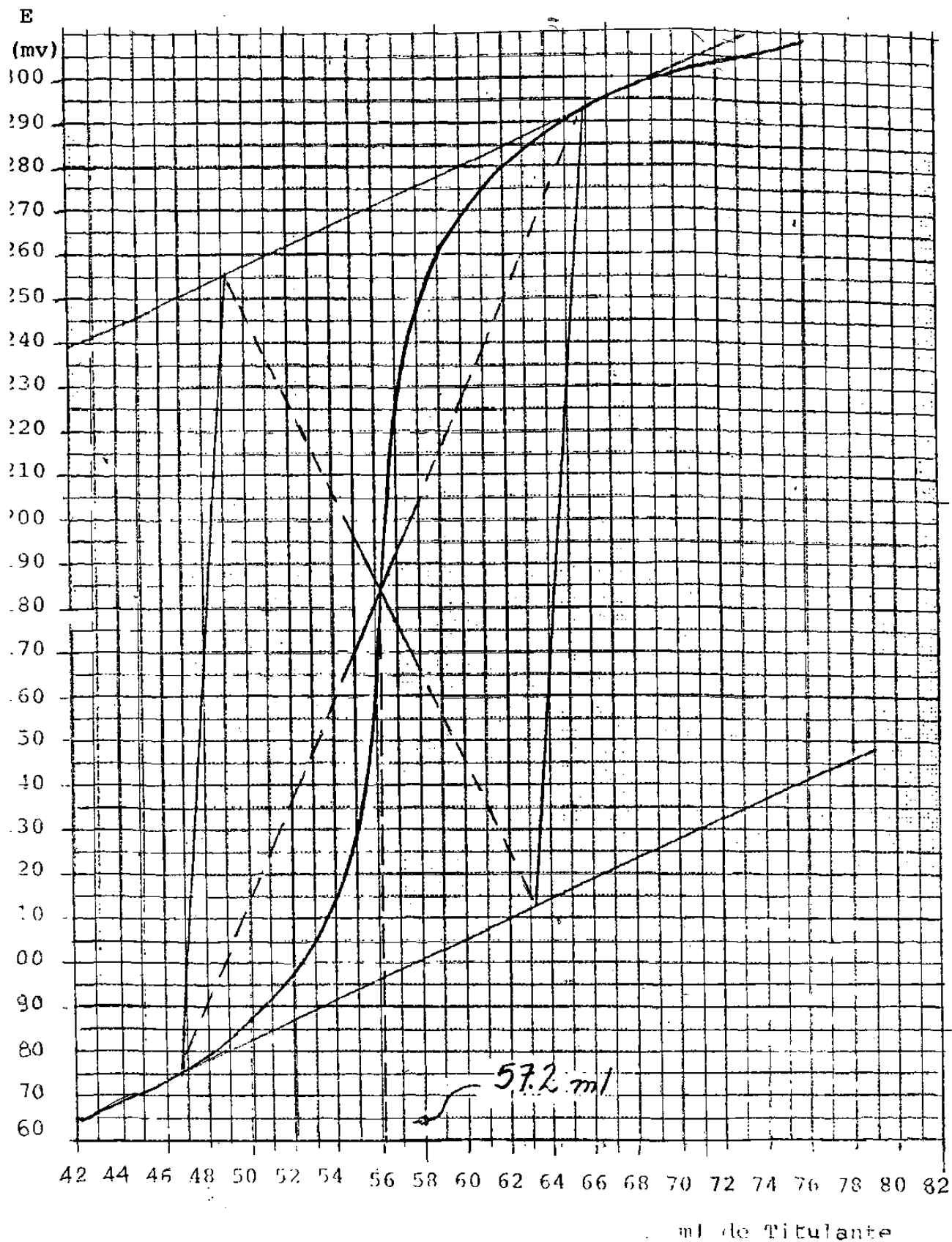


Figura No 2. Determinación grafica del punto de equivalencia

4.- Cálculos para determinar el porcentaje de cloruro.

Fórmula utilizada:

$$\text{Porcentaje de Cl}^{-} = \frac{3.5453 (VN-M)}{W}$$

donde:

V = mililitros de la solución de AgNO_3 usados para alcanzar el punto de equivalencia.

N = Normalidad exacta de la solución de AgNO_3 .

M = Miliequivalentes de Cl^{-} añadidos como estándar (VXN)

W = Peso de la muestra en gramos.

LECTURA DIRECTA

- 1.- Determinación de la pendiente del electrodo.
Se hace en igual forma que para la titulación potenciométrica.

- 2.- Ajustar con solución estándar.
 - a).- Sumergir el electrodo en una solución estándar (con $\text{pH}=4.1$ y fuerza iónica ajustada con ISA) cuya concentración sea muy cercana a la esperada en la muestra.
 - b).- Poner en el switch STD VALUE el valor del estándar en ppm, en el switch SLOPE el valor de la pendiente determinada previamente, y en el switch MODE poner CONCEN.
 - c).- Cuando la lectura sea estable presionar el botón SET CONCEN.
 - d).- Enjuagar el electrodo y secarlo cuidadosamente.
 - e).- Sumergir el electrodo en la solución blanco (agua destilada con $\text{pH}=4.1$ y fuerza iónica ajustada con ISA), esperar que la lectura sea estable y presionar el botón SET BLANK.
 - f).- Enjuagar el electrodo y secarlo cuidadosamente.

- 3.- Lectura de la muestra.
 - a).- Sumergir el electrodo en la solución muestra y cuando el valor sea estable leer directamente la concentración de la solución en ppm.

4.- Cálculos para determinar el porcentaje de Cl⁻

a).- Tratamiento con HNO₃

$$\text{Porcentaje Cl}^{-} = \frac{\text{ppm Cl}^{-} \times 10^{-3} \times 100}{5.0}$$

$$\text{Porcentaje Cl}^{-} = \text{ppm} \times 0.02$$

b).- Tratamientos con LiBO₂·2H₂O y ZnO-Na₂CO₃

$$\text{Porcentaje Cl}^{-} = \frac{\frac{\text{ppm}}{4} \times 100}{250}$$

$$\text{Porcentaje Cl}^{-} = \frac{\text{ppm}}{10}$$

TRATAMIENTO ESTADISTICO DE DATOS

En el análisis estadístico de los datos obtenidos se incluyen: el valor promedio, el error relativo en porcentaje y la desviación estandard de acuerdo a las siguientes ecuaciones: (8)

VALOR PROMEDIO $\bar{X} = \frac{\sum x}{N}$

donde: X = Valor observado
N = Número de repeticiones
 \bar{X} = Valor promedio

ERROR RELATIVO EN PORCIENTO. $E_r = (E/T) \times 100$ y $E = X - T$

donde: X = Valor observado
T = Valor reportado
E = Error absoluto
 E_r = Error relativo

DESVIACIÓN ESTANDARD. $\sigma = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{N}}{N - 1}}$

donde: X = Valor observado
 \bar{X} = Valor promedio
N = Número de repeticiones
 σ = Desviación estandard

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
ácido nítrico	Titulación Potenciomé trica.	0.02	0.22	0.80	1.82
		0.02	0.22	0.80	1.82
		0.02	0.22	0.79	1.82
		0.02	0.22	0.80	1.82
		0.02	0.22	0.80	1.82
VALOR PROMEDIO		0.02	0.22	0.798	1.82
VALOR REPORTADO		0.03	0.26	1.010	2.15
% DE ERROR		-33.33	-15.38	-20.99	-15.34
DESVIACION ESTANDARD		0.00	0.00	0.0004	0.00

Tabla No. 9 Resultados del porcentaje de Cl^- para el tratamiento con ácido Nítrico y determinación mediante la Titulación Potenciométrica.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
Metaborato de Litio dihidratado	Titulación Potenciomé trica.	0.06	0.26	0.688	1.50
		0.035	0.21	0.688	1.50
		0.053	0.23	0.716	1.51
		0.056	0.23	0.666	1.55
		0.080	0.21	0.737	1.50
VALOR PROMEDIO		0.0568	0.228	0.706	1.512
VALOR REPORTADO		0.0300	0.260	1.010	2.150
% DE ERROR		89.33	-12.30	-30.09	-29.67
DESVIACION ESTANDARD		0.0161	0.020	0.244	0.0217

Tabla No. 10 Resultados del porcentaje de Cl^- para el Tratamiento con Metaborato de Litio y determinación mediante Titulación Potenciométrica.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
Oxido de zinc carbonato de sodio.	Titulación Potenciomé- trica.	0.025	0.2113	0.680	1.510
		0.036	0.2113	0.670	1.500
		0.020	0.207	0.680	1.550
		0.020	0.200	0.680	1.500
		0.050	0.2113	0.670	1.500
VALOR PROMEDIO		0.030	0.2081	0.676	1.512
VALOR REPORTADO		0.030	0.260	1.010	2.150
% DE ERROR		0.000	-19.96	-33.06	-29.67
DESVIACION ESTANDARD		0.0129	0.0050	0.0050	0.0220

Tabla No. 11 Resultados del porcentaje de Cl^- para el tratamiento con Oxido de zinc-carbonato de sodio y determinación mediante la Titulación Potenciométrica.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
ácido nítrico	Lectura Directa.	0.0096	0.236	0.996	2.12
		0.0096	0.232	0.984	2.16
		0.0100	0.236	1.000	2.14
		0.0090	0.240	0.984	2.16
		0.0086	0.244	0.994	2.16
VALOR PROMEDIO		0.0093	0.2376	0.9916	2.148
VALOR REPORTADO		0.0300	0.2600	1.0100	2.150
% DE ERROR		-68.80	-8.61	-1.82	-0.093
DESVIACION ESTANDARD		0.0006	0.0170	0.0062	0.0179

Tabla No. 12 Resultados del porcentaje de Cl^- para el Tratamiento con ácido nítrico y determinación mediante Lectura Directa.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
Metaborato de Litio dihidratado	Lectura Directa	0.026	0.240	0.998	2.14
		0.030	0.240	0.989	2.14
		0.030	0.250	0.996	2.11
		0.028	0.260	0.986	2.16
		0.028	0.250	0.990	2.15
VALOR PROMEDIO		0.028	0.248	0.992	2.14
VALOR REPORTADO		0.030	0.260	1.010	2.15
% DE ERROR		-5.33	-4.61	-1.80	-1.46
DESVIACION ESTANDARD		0.0017	0.0084	0.0050	0.0187

Tabla No. 13 Resultados del porcentaje de Cl^- para el Tratamiento con Metaborato de Litio y determinación mediante Lectura Directa.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	METODO DE ANALISIS	STD.	STD.	STD.	STD.
		1	2	3	4
Oxido de zinc carbonato de sodio.	Lectura Directa	0.028	0.255	0.965	2.10
		0.026	0.240	0.970	2.06
		0.029	0.239	0.968	2.08
		0.027	0.238	0.972	2.07
		0.030	0.260	0.976	2.06
VALOR PROMEDIO		0.028	0.246	0.970	2.074
VALOR REPORTADO		0.030	0.260	1.010	2.150
% DE ERROR		-6.66	-5.23	-3.96	-3.54
DESVIACION ESTANDARD		0.0016	0.0103	0.0041	0.0167

Tabla No. 14 Resultados del porcentaje de Cl^- para el tratamiento con Oxido de zinc-carbonato de sodio y determinación mediante Lectura Directa.

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

- 1.- No es muy grande la influencia de la fuerza iónica - en cuanto a la exactitud ó precisión en la respuesta del electrodo pero sí en el tiempo de respuesta. Cuando la fuerza iónica es alta, (mayor de 0.5 M), se requiere un tiempo de respuesta grande, (mayor de 10 minutos), se recomienda diluir las muestras para reducir las fuerzas iónicas.
- 2.- La influencia del pH de la solución es determinante en la respuesta del electrodo por lo que es indispensable hacer los ajustes correspondientes. Para la determinación de Cl^- se recomienda un pH = 4.
- 3.- Las determinaciones por medio de la Titulación Potenciométrica dan un valor aproximado de la cantidad de cloruro en la muestra pero en ningún caso se recomienda como análisis exacto para control de calidad.
- 4.- Las determinaciones por Lectura Directa además de rápidas, proporcionan resultados bastante precisos y exactos con los tratamientos de metaborato de litio dihidratado y óxido de zinc-carbonato de sodio, el primero reporta un porcentaje de error menor que el segundo.
- 5.- Como conclusión definitiva se puede decir que el método más recomendado es la fusión con metaborato de litio dihidratado y determinación mediante Lectura Directa por ser el que reporta el menor porcentaje de error, además de rápido y sencillo.

TRATAMIENTO CON ACIDO NITRICO

VENTAJAS

- 1.- Sencillo
- 2.- Rápido
- 3.- Económico (en cuanto a los materiales y reactivos que requiere).
- 4.- Preciso

DESVENTAJAS

- 1.- Es necesario trabajar con campana para gases.
- 2.- Solución con fuerza iónica muy alta y esta ejerce una pantalla cuando la concentración de Cl^- es muy pequeña en relación a ella (como en el caso del -- estándar 1; 0.03 % de Cl^-).
- 3.- No hay disolución completa de la muestra y en el residuo si no es lavado adecuadamente puede quedar retenido parte del Cl^- .
- 4.- La neutralización con NaOH produce precipitado muy fino (filtración muy lenta), además de que puede haber retención del Cl^- .

FUSION CON METABORATO DE LITIO DIHIDRATADO

VENTAJAS

- 1.- Rápido (Fusión 15', agitación 2')
- 2.- La disolución es completa (no hay retención de Cl^-)

DESVENTAJAS

- 1.- Crisoles de grafito, dificultad para conseguirlos debido a que tienen poca disponibilidad en el mercado, además de que son desechables.
- 2.- La neutralización con NaOH produce precipitado -- muy fino (Filtración lenta)
- 3.- La muestra es muy pequeña (250 mg) y puede introducir un porcentaje de error grande en la pesada.

SINTERIZACION CON OXIDO DE ZINC-CARBONATO DE SODIO

VENTAJAS

- 1.- La neutralización con ácido nítrico no produce - precipitado.

DESVENTAJAS

- 1.- El tratamiento requiere de mucho tiempo (fusión 30', Baño Maria 30', Ultra Sonido 30')
- 2.- No hay disolución completa de la mezcla y en el residuo si no es lavado adecuadamente puede que dar retenido parte del Cl^- .
- 3.- El uso de crisoles de platino lo hace sumamente costoso.

TITULACION POTENCIOMETRICA

VENTAJAS

- 1.- No es necesario preparar soluciones estandardes y blancos.
- 2.- Método preciso.

DESVENTAJAS

- 1.- Es necesario hacer gráficas ó cálculos para determinar el punto de equivalencia.
- 2.- Es necesario preparar reactivo titulante y estandarizarlo.
- 3.- Requiere de mucho tiempo (aproximadamente 1½ hrs. el análisis de cada muestra)
- 4.- Se utiliza el volumen total de muestra para un análisis (no se pueden hacer repeticiones con una sola muestra, es necesario preparar varias muestras).
- 5.- Se destruye la muestra en el análisis.

LECTURA DIRECTA

VENTAJAS

- 1.- No se necesita usar toda la muestra para el análisis.
- 2.- No se destruye la muestra.
- 3.- Método rápido (5 minutos cada determinación)
- 4.- Método exacto.
- 5.- Método preciso.
- 6.- No es necesario preparar reactivo titulante.
- 7.- No es necesario hacer gráficas ó cálculos para determinar el punto de equivalencia. Se lee directamente ppm ó las unidades de concentración deseadas.

DESVENTAJAS

- 1.- Preparar estándares y blancos con las mismas condiciones que las muestras haciendo los ajustes de pH y fuerza iónica.

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

- 1.- Catálogo de Información General del Electrodo de Ión Selectivo Marca Orion Research No. 961700.
- 2.- P. L. Bailey, Analysis with Ion-Selective Electrodes, HEYDEN, 1980.
- 3.- L. M. Gutiérrez, Apuntes no publicados.
- 4.- Annual Book of ASTM Standards, Part 13, Cement, Lime, Gypsum, 1982, pp. 124
- 5.- M.P.Javellana y I. Jawed, Determination de Fluoride in Cement and Related Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp 205-210, 1981.
- 6.- Ingram B. L. , Determination of Fluoride in Silicate Rocks without Separation of Aluminum Using a Specific Ion Electrode, Analytical Chemistry, Vol. 42, No. 14 pp. 1825-1827, 1970.
- 7.- H. H. Willard, Métodos Instrumentales de Análisis, Continental S. A., 4a. Edición 1972, México, pp. 853.
- 8.- Comite ACI 214-77, Práctica recomendable para la evaluación de los resultados de las pruebas de resistencia del concreto, Editorial IMCYC, 1a. edición, México, D. F., pp. 19 - 25, 1979.

BREVE BIOGRAFIA

FECHA DE NACIMIENTO: 10 de Septiembre de 1956

LUGAR DE NACIMIENTO: Monterrey Nuevo León.

NOMBRE DEL PADRE: Carlos Cepeda Elizondo

NOMBRE DE LA MADRE: Josefina González de Cepeda

ESTUDIOS PROFESIONALES: Licenciatura en Ciencia Químicas
en el Instituto Tecnológico y de Es-
tudios Superiores de Monterrey

EXPERIENCIA EN ENSEÑANZA: 3 años impartiendo las cátedras
de Análisis Químico Cualitativo y
Cuantitativo en la Escuela Superior
De Ciencias Agropecuarias pertene-
ciente a la Universidad de Colima en
Tecomán Colima.

BECAS DE ESTUDIOS SUPERIORES: Otorgada por CONACyT para
realizar estudios de maestría con
especialidad en Química Analítica
en la Escuela de Graduados de la
Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de Nuevo León
de Septiembre de 1981 a Julio 1983.

