

## Práctica 5

# Determinación de oxidantes totales en aire

### 1. Introducción

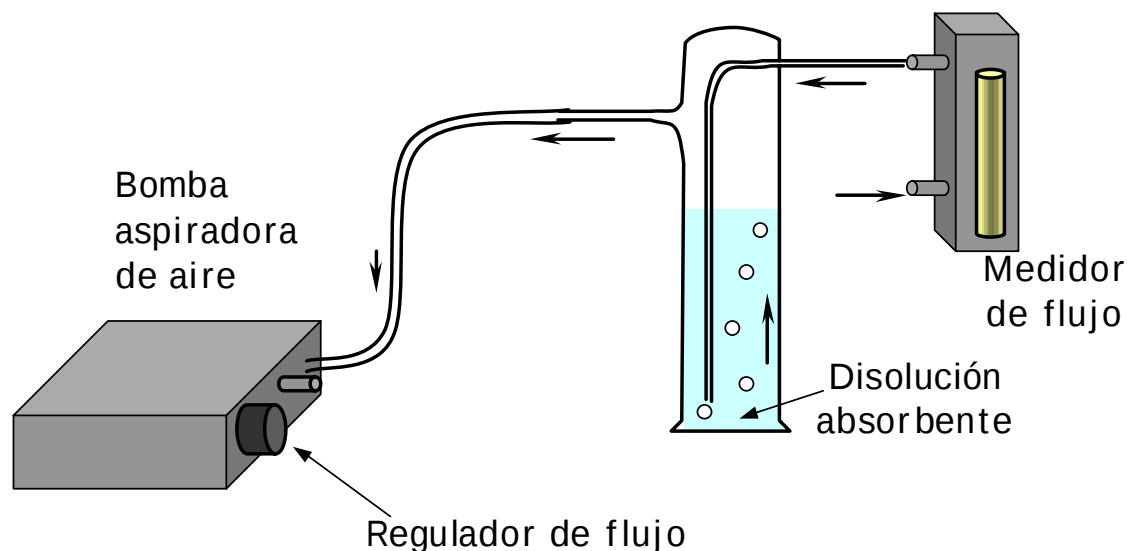
Los oxidantes atmosféricos son contaminantes secundarios producidos fotoquímicamente en la fase gaseosa y en aerosoles a partir de contaminantes primarios, tales como óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y monóxido de carbono. En términos cuantitativos el oxidante más importante es el ozono ( $50\text{-}300\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), aunque también son importantes en términos de reactividad el peróxido de hidrógeno y los peróxidos orgánicos. Se considera que los oxidantes son indicadores primarios de la calidad del aire y, por tanto, se requiere el control rutinario de los mismos en atmósferas urbanas.

En esta práctica determinaremos las concentraciones de oxidantes totales siguiendo un método espectrofotométrico. Este método ilustra la forma en la que una determinada técnica fisicoquímica (en este caso la espectrometría) se puede adaptar a la medida de un contaminante (en este caso los oxidantes totales).

### 2. Método

#### 2.1. Captación de gases por borboteo en una disolución captadora

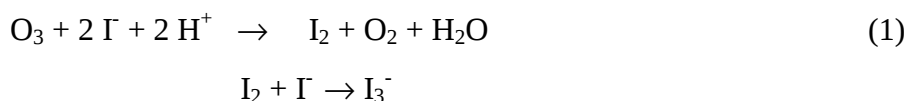
En esta práctica los compuestos a analizar serán disueltos en un medio adecuado por medio de un dispositivo captador tal como se muestra en el esquema



Para la determinación de oxidantes totales se utilizan dos frascos conectados en serie.

### 2.3 Determinación de oxidantes totales.

Se basa en la capacidad que presentan los oxidantes atmosféricos de oxidar KI a I<sub>2</sub> en medio neutro. Ya que el O<sub>3</sub> es el oxidante más importante en términos cuantitativos los resultados se expresan en concentración de este contaminante. La reacción que sirve de base a la determinación es la siguiente:



La corriente de aire pasa a través de una disolución que contiene KI, donde los oxidantes son retenidos y a continuación se determinan fotométricamente midiendo la cantidad de I<sub>3</sub><sup>-</sup> producida.

(La determinación de oxidantes totales por este método no es selectiva, ya que existen interferencias negativas importantes producidas por gases reductores como SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Aunque se han intentado eliminar incorporando un absorbente de ácido crómico en la línea de muestra, éste oxida NO a NO<sub>2</sub> originando interferencia positiva. Por otro lado, la relación estequiométrica O<sub>3</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> no siempre es 1:1, encontrándose que este varía con el pH. No obstante, a pesar de estos inconvenientes se sigue recomendando este método para determinar de forma aproximada la cantidad de oxidantes totales en muestras de aire)

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1. Toma de muestras

- 1- Preparar una disolución captadora de oxidante: Se mezclan 6.8 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 7.1 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y 5 g de KI y se disuelven en un matraz de 500 mL con agua destilada. La disolución debe prepararse 24 horas antes de su uso y es estable durante varias semanas si se mantiene refrigerada en un recipiente opaco. (Usar la que prepararon los compañeros del grupo anterior)
- 2- Montar el equipo captador con dos frascos borboteadores en serie y añadir 50 mL de disolución captadora a cada uno. Una vez montado el equipo, esperar al visto bueno por parte de la profesora o profesor antes de encender la bomba.
- 3- Regular la bomba para mantener un flujo de 0.5 L/min. La toma de muestra se realiza durante aproximadamente 2h. Anotar el tiempo exacto en el que esta pasando el aire y controlar, de vez en cuando el flujo para asegurarse que se mantiene el mismo valor de 0.5 L/min

#### 3.2. Toma de datos

- 1- Se utiliza la espectrofotometría midiendo la absorbancia de  $\text{I}_3^-$  a 352 nm.
- 2- Preparación de patrones: Preparar una disolución estándar de aproximadamente 200 mg/l de  $\text{I}_2$ . (anotar la cantidad pesada exactamente y calcular la concentración exacta) a partir de  $\text{I}_2$  sólido. Disolver la cantidad necesaria de  $\text{I}_2$  en 5 ml de etanol y verter la disolución en un matraz de 100 ml y enrasar con agua destilada. Preparar 100 ml de una disolución 10 veces menos concentrada de  $\text{I}_2$  (~20 mg/l) diluyendo con disolución captadora en un matraz de 100 ml.
- 4- Recta de calibrado: Construir una recta de calibrado con disoluciones de concentraciones aproximadas 0.4, 0.8, 1.6 y 2.4 mg/l de  $\text{I}_2$  (para ello diluir 0.5, 1, 2, 3 de la disolución anterior de aproximadamente 20 mg/l en matraces de 25 mL que se han de enrasar con disolución captadora). Representar absorbancia frente a concentración en mg/l de  $\text{I}_2$  y calcular la correspondiente recta de calibrado por el método de mínimos cuadrados. La preparación de los patrones ha de hacerse con sumo cuidado, sobre todo al medir los

volúmenes y enrasar. Hemos de tener en cuenta que el objetivo de la recta de calibrado es servir de patrón para medir la concentración de ozono en aire y éste se encuentra en muy pequeña cantidad (del orden de unas pocas decenas de microgramos por metro cúbico) por lo que la precisión de la medida resulta fundamental.

- 5- Medición de la muestra: Medir la absorbancia de la muestra contenida en cada borboteador y el volumen final de disolución captadora que queda en cada borboteador. La medida de absorbancia se ha de obtener con respecto a un blanco constituido por la propia disolución captadora. Calcular a partir de la recta de calibrado la cantidad de ozono en microgramos captada por cada en borboteador.

#### 4. Tratamiento de datos

Escribir una fórmula matemática en la que, a partir de la medida de absorbancia de  $I_2$  registrada en el espectrofotómetro, se pueda obtener la concentración de ozono en aire en ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Para escribir dicha fórmula habrá que tener en cuenta:

- 1) La recta de calibrado que hemos obtenido a partir de los patrones, esto es

$$A_{\text{yodo}} = a C_{\text{yodo}}(\text{mg/l}) + b \quad (\text{donde } a, \text{ y } b \text{ son la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente})$$

- 2) La estequiometría de la reacción de oxidación (1): por cada mol de ozono captado se forma un mol de yodo.
- 2) El volumen de disolución captadora que queda en los borboteadores y que el ozono total que hay en el aire es la suma de lo que se encuentra en los dos borboteadores
- 3) El volumen de aire total muestreado, esto es

$$\text{Volumen de aire (m}^3\text{)} = \text{Velocidad de flujo (l/min)} \times \text{Tiempo (min)} \times 10^{-3}$$

Utilizar dicha fórmula para obtener la concentración de ozono en aire a partir de las medidas de absorbancia de la disolución captadora. Consultar al resto de las parejas los valores obtenidos por ellos de concentración de ozono. Calcular la desviación típica y a partir de ella estimar el error aleatorio al que está sujeta la medición de oxidante.

Comparar los resultados obtenidos con la máxima cantidad de oxidantes ( $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que se considera umbral de alerta según la legislación vigente. Comparar también el resultado

obtenido con la medición de ozono ofrecida por la estación de medición de Los Bermejales a la hora aproximada en que se realizó la medida. Este dato puede encontrarse en:

[http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/atmosfera/informes\\_diarios.html](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/atmosfera/informes_diarios.html)

### **Bibliografía**

1. P.D. Vowles, D.W. Connell. "Experiments in Environmental Chemistry. A laboratory Manual". Pergamon Press, Oxford, 1980.
2. D. N. Boehnke, R. Del Delumyea. "Laboratory Experiments in Environmental Chemistry", 2000, Prentice Hall.