

ANÁLISIS CUALITATIVO

Tiene como objetivo la identificación del analito (átomos, iones, moléculas o grupos químicos) presente en la muestra sometida al proceso analítico. Este origina una *respuesta binaria* Si/No, entonces la incertidumbre se reduce considerablemente al obtener la respuesta cualitativa. Debe tenerse presente la imposibilidad de detectar pequeñísimas concentraciones, esto marcado por el límite de detección, por lo que la respuesta es Si/No existe el analito por encima o por debajo de la concentración límite característica del proceso analítico aplicado.

El análisis cualitativo identifica una propiedad del analito o sus productos de reacción, el análisis cuantitativo lo mide numéricamente y el análisis estructural lo interpreta.

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo es preciso tener un conocimiento cualitativo previo, no solo sobre el analito sino sobre las otras especies presentes en la muestra (matriz) que pueden ser interferentes en el proceso analítico.

TIPOS DE ANÁLISIS CUALITATIVO

ANÁLISIS CUALITATIVO INSTRUMENTAL

ANÁLISIS CUALITATIVO CLÁSICO

DIRECTO: hace uso de reacciones específicas para identificar todos y cada uno de los iones

SEPARACIONES: hace uso de reactivos para separar cada analito o para separar grupos de analitos (Marcha Analítica)

MIXTO: cada analito se identifica en una alícuota de la muestra pero en cada uno de ellos se aplica una técnica de separación en orden riguroso.

El análisis cualitativo clásico se fundamenta en el empleo de reacciones químicas (ácido-base, redox, formación de complejos o precipitación), bioquímicas o inmunológicas, que generan un producto identificado por los sentidos humanos, a través de un cambio bien definido (formación de un gas, un precipitado, un color diferente).

La identificación de un analito en análisis cualitativo clásico se basa en la comparación del comportamiento del sistema químico entre un estandar del analito, un blanco y la muestra.

ESTÁNDARES Y CALIBRACIÓN EN ANÁLISIS CUALITATIVO

Como ciencia metrológica la Química Analítica se basa en la medición de parámetros. Medir es comparar y para comparar es preciso tener referencias. Si el instrumento de medida es el cuerpo humano, como en el caso del análisis cualitativo clásico, previamente al análisis debe haberse grabado el químico analítico un referente (estandar) en su mente.

Estándares cualitativos: el análisis cualitativo clásico se basa en la relación señal/propiedad del analito. El producto de una reacción química es identificado previamente por el operador mediante el empleo de estándares puros del analito, una vez grabado en el cerebro del operador las características del producto, se realiza el test de reconocimiento en una muestra que finalmente se basa en la decisión humana de si este producto es igual o no al que ha originado el estándar.

Calibración instrumental: se realiza con estándares que no contienen el analito para asegurar el perfecto funcionamiento del instrumental a usar con fines cualitativos.

Calibración metodológica: se lleva a cabo con estándares que contienen el analito para establecer una relación clara entre la característica físico-química que se va a detectar en el analito o su producto de reacción y la señal del instrumento.

REACTIVOS

El procedimiento general para la identificación de una sustancia por el método clásico de análisis, consiste en provocar en la misma un cambio en sus propiedades que sea fácilmente observable y que se corresponda con la constitución de dicha sustancia. El agente que provoca el cambio se llama reactivo, porque generalmente reacciona químicamente con la sustancia que se quiere reconocer.

Aunque en su más amplio concepto, un reactivo puede ser un agente físico, como el calor (ensayos de fusión, de coloración a la llama, de formación de perlas, etc.); la luz (ensayos de fluorescencia) o la electricidad (ensayos electrolíticos o polarográficos).

Comúnmente se entiende por reactivo un producto químico que en estado sólido o bien, lo que es más frecuente, en disolución adecuada, se utiliza para reaccionar químicamente con la sustancia objeto del análisis. En la reacción se puede producir la aparición de un precipitado (nitrato de plata con ácido clorhídrico) o el desprendimiento de un gas (SO_2 al tratar un sulfito con ácido fuerte) o una coloración diferente (color rojo del Fe^{3+} con SCN^-) o cualquier otro fenómeno o transformación suficientemente rápido y observable.

El análisis cualitativo convencional se realiza principalmente por vía húmeda. En él se utilizan reactivos inorgánicos y orgánicos para efectuar separaciones, acondicionamientos químicos y también para la caracterización final de las especies contenidas en el sistema bajo análisis. Su estudio provee conocimientos fundamentales, que son también necesarios en la práctica del análisis instrumental, con el cual se constatan y miden propiedades específicas de los componentes de las muestras. Los métodos espectroscópicos, de emisión o absorción, la polarografía y la fluorescencia de rayos X, son ejemplos de este tipo de metodologías analíticas.

Particularmente en el caso de análisis por vía húmeda, no es posible efectuar ensayos directos, debido a que, salvo contadas excepciones, no se dispone de reactivos individuales para cada especie.

CLASIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS:

Los reactivos químicos se clasifican:

SEGÚN SU NATURALEZA:

- *Inorgánicos*
- *Orgánicos*
- *Bioquímicos*
- *Inmunológicos*

SEGÚN SUS FUNCIONES:

- *De grupo o generales*
- *De reconocimiento o especiales* * *selectivos*
* *específicos*
- *Enmascarantes o auxiliares*

Los reactivos *generales* son casi todos inorgánicos y los *especiales* son generalmente de naturaleza orgánica.

Los reactivos de grupo o generales son comunes a un número grande de especies y se utilizan habitualmente para separaciones en grupos iónicos como sucede en las denominadas Marchas Analíticas; tales son por ejemplo: el ácido sulfhídrico, el carbonato sódico, los hidróxidos alcalinos, especies capaces de formar complejos, etc.

Los reactivos especiales actúan sobre muy pocas especies químicas y se emplean para ensayos de identificación o reconocimiento.

Los reactivos especiales pueden ser: *selectivos o específicos*, según que actúen sobre un grupo pequeño de especies o sobre una sola.

Selectivos: son aquellos reactivos que bajo condiciones experimentales determinadas permiten la identificación de unas pocas sustancias. Por ejemplo: la dimetilglioxima produce, en medio neutro un precipitado amarillo con las sales Ni(II), una coloración roja con las sales de Fe(II) y un color pardo con las de Co(II). *La dimetilglioxima es un reactivo selectivo de estas especies.*

Específicos: son aquellos reactivos que bajo condiciones experimentales determinadas permiten la identificación de una sola sustancia. Por ejemplo: la ortofenantrolina origina, en medio neutro, un color rojizo con Fe^{2+} y ningún otro ion produce una reacción semejante ni perturba la observación del ensayo. *Se trata entonces de un reactivo específico.* Los reactivos específicos son muy escasos, pero un reactivo que tenga una selectividad definida puede hacerse específico variando convenientemente las condiciones del ensayo.

Además de estos dos tipos de reactivos existen otros que se usan esporádicamente y que podemos englobar en la denominación de *reactivos enmascarantes o auxiliares*. Tales son aquellos que se emplean en procesos de enmascaramiento de iones (fluoruros alcalinos, EDTA, etc.); ajustes de pH (disoluciones reguladoras); disolventes orgánicos (éter, acetona, alcoholes, cloroformo); indicadores de pH etc.

REACCIONES ANALÍTICAS

Una reacción química es utilizable en la Química Analítica porque origina fenómenos fácilmente observables que, de alguna manera se relacionan con la sustancia -elemento o grupo químico- que se analiza, entonces recibe el nombre de *REACCIÓN ANALÍTICA*.

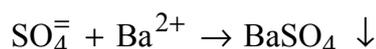
Estas reacciones pueden verificarse por *vía húmeda* que, generalmente, tienen lugar entre iones en disolución y por *vía seca* que se verifican entre sólidos.

Las reacciones analíticas por vía húmeda pueden clasificarse según los cuatro tipos fundamentales que se indica a continuación:

- a) *Reacciones ácido-base*, que implican una transferencia de protones.
- b) *Reacciones de formación de complejos*, en las que se produce una transferencia de iones o de moléculas.
- c) *Reacciones de precipitación*, en las que además de haber un intercambio de iones o de moléculas tienen lugar la aparición de una fase sólida.
- d) *Reacciones redox*, que implican un intercambio de electrones.

EXPRESIÓN DE LAS REACCIONES ANALÍTICAS

Al expresar, mediante formulación química, lo que ocurre en una reacción analítica se procura que la ecuación se corresponda con lo que ha acontecido en el fenómeno. Así, cuando se añade una disolución de una sal de bario sobre otra que contiene el anión sulfato procedente, bien de una disolución de ácido sulfúrico o de cualquier sulfato soluble, se obtiene un precipitado blanco de sulfato de bario. Han reaccionado exclusivamente el anión $\text{SO}_4^{=}$, y el catión Ba^{2+} , con independencia de que el primero proceda de la disociación del ácido sulfúrico o de algún sulfato soluble, y que el catión Ba^{2+} provenga del nitrato, del cloruro, o del acetato. Como han reaccionado iones, la formulación sería iónica, en la que intervienen únicamente los iones reaccionantes:



Los productos poco disociados (precipitados, sustancias covalentes típicas, electrolitos muy débiles) se escribirán en forma molecular, como así mismo las reacciones que tienen lugar entre sólidos.

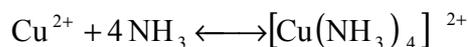
Ejemplos:

1.- El reactivo amoniacal es una disolución acuosa del gas amoniacal NH_3 . En esta disolución existen gran concentración de moléculas de amoniacal más los iones OH^- y NH_4^+ procedente de la débil reacción del amoniacal con el agua:

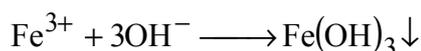


Así pues, en las reacciones en las que interviene el amoniacal como reactivo tomarán parte, o las moléculas de amoniacal, o el catión amonio o el anión oxhidrilo, o simultáneamente, algunas de estas especies, según la especial afinidad de los grupos químicos existentes sobre ellas. Por ejemplo, si se añade un exceso de disolución acuosa de amoniacal

sobre otra de sulfato de cobre se obtiene un intenso color azul porque la apetencia del Cu^{2+} por las moléculas de amoníaco hace que se forme el complejo azul $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, La reacción, se escribirá:



Pero si la misma disolución de amoníaco se adiciona sobre otra de cloruro férrico, se obtiene un precipitado pardo rojizo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ debido a que la escasa solubilidad de esta especie condiciona que el Fe^{3+} reaccione preferentemente con los iones OH^- .



Estas ecuaciones deben estar debidamente ajustadas, aunque para muchos aspectos puramente cualitativos no sea preciso, de tal manera que el número de especies atómicas de un miembro sea igual que el del otro y que la suma algebraica de las cargas positivas y negativas, sea, asimismo, igual en ambos miembros.

El ajuste de las ecuaciones que expresan una reacción analítica es en general sencillo, se logra por simple tanteo. Las reacciones que implican un proceso de oxidación-reducción (redox), se ajustan fácilmente por el proceso de cambio de valencia modificado. En este procedimiento, una vez escrito todas las especies que reaccionan y los productos resultantes de la reacción, se indaga cual es el número de electrones que ha perdido el elemento -o elementos- que actúan como oxidante en la molécula o grupo iónico considerado como tal y ese número es el que se pone como coeficiente del grupo que obra como reductor. Se hace lo mismo respecto al número de electrones que gana el elemento -o elementos- de la especie reductora y ese número se pone como coeficiente del grupo oxidante. Con esos dos números clave el resto del ajuste de la ecuación resulta sencillo por simple tanteo:

Ejemplos:

1.- El dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido, oxida el catión ferroso a férrico, mientras que él se reduce a catión Cr^{3+} .



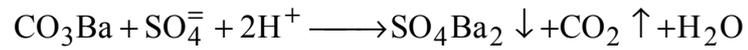
El cromo, número de oxidación (VI) en el dicromato pasa a número de oxidación (III) en el catión Cr^{3+} , ganando 3 electrones por cada átomo de cromo como hay dos átomos de cromo en el dicromato el número total de electrones ganados es 6 y éste será el coeficiente del Fe^{2+} ; como este Fe^{2+} pierde un solo electrón para pasar a Fe^{3+} , será la unidad el coeficiente del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; todo el oxígeno del dicromato ha pasado a formar agua con los protones del medio ácido, cuyo coeficiente será 14 para poder formar 7 moléculas de agua con los 7 átomos de oxígeno, quedando por lo tanto una ecuación ajustada atómica y electrónicamente.

También se acepta formular las ecuaciones expresando las variaciones experimentadas en el número de oxidación, en lugar de hacerlo iónicamente. Este tipo de formulación se utiliza cuando no se conoce con exactitud la especie o especies iónicas resultantes de la reacción. Por ejemplo, las disoluciones ácidas de molibdeno (IV) son reducidas a azul de

molibdeno por el Sn (II). Como el azul formado resulta de la coexistencia de varios grados de oxidación del molibdeno, se formula el que es predominante, el Mo (V).



En ocasiones, se pone una flecha hacia abajo para resaltar la formación de un precipitado, u otra hacia arriba para indicar la evolución de gases o vapores. Por ejemplo:



DETERMINACIÓN DE LA MASA DE UNA SUSTANCIA

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS

Reactivos: La pureza de los reactivos es de fundamental importancia para la exactitud de los resultados de cualquier análisis, y en general debería utilizarse siempre para los análisis de laboratorio drogas o reactivos químicos de máxima pureza. Existen en el comercio drogas de diferentes calidades y de diferentes purezas.

La calidad especificada como “*grado técnico*” es la de menor pureza y no se utiliza generalmente en los laboratorios de análisis, es utilizada en la industria para diversos procesos que requieren grandes volúmenes de reactivos. La calidad denominada **U.S.P.** (bajo Normas de Farmacopea) es de menor pureza que la denominada “*droga pura*” y esta última de menor pureza que la “*grado análisis*” o “*p.a.*”. Este último tipo se adquiere con un rótulo en el cual se especifican o se declaran las impurezas presentes.

Las drogas **grado análisis** o **grado reactivo** actualmente deben ajustarse a los estándares mínimos especificados por el Comité de Sustancias como Reactivos de la Sociedad Química Americana o con especificaciones **ACS** y siempre que sea posible esta es la calidad de drogas requeridas en los ensayos generales de laboratorio. Algunos fabricantes imprimen en los rótulos no sólo los límites máximos de impurezas sino también el análisis utilizado para la determinación.

Grado estándar primario: son drogas de elevada pureza que sirven como material referencia en los métodos volumétricos y gravimétricos. Deben cumplir con ciertos requisitos. Los estándares primarios son fabricados bajo estrictas normas y son cuidadosamente analizados por sus proveedores y esto está impreso en los rótulos de los envases.

Drogas estándares de referencia: son sustancias complejas que han sido exhaustivamente analizadas y son utilizadas para el control de calidad de los métodos de análisis y en los sistemas de validación de ensayos.

Reactivos con propósitos especiales son sustancias preparadas para alguna aplicación especial, por ejemplo Drogas calidad Biología Molecular, Drogas calidad espectrometría, grado cromatográfico, grado pesticidas, grado análisis toxicológico etc.

REGLAS PARA EL MANEJO DE REACTIVOS Y SOLUCIONES

Ya se vio que la pureza de las drogas es el condicionante para la exactitud del resultado final del análisis. Un frasco recién abierto de una droga grado reactivo normalmente se puede utilizar con toda confianza, pero utilizar la última porción de un frasco de reactivo

con la misma confianza depende de la forma en que se ha manejado ese frasco después de abierto. En general se deben observar algunas reglas de manejo para evitar una contaminación accidental de los reactivos y de las soluciones. Ellas son:

1. Cuando se disponga a realizar un análisis, seleccione el mejor grado de sustancia disponible para el trabajo y siempre que sea posible utilice el menor frasco que contenga la cantidad necesaria.
2. Coloque inmediatamente la tapa en el recipiente, luego de haber utilizado la droga.
3. Tome los tapones de los frascos entre los dedos, nunca lo deje en la mesada para evitar confusiones.
4. A menos que se le indique expresamente otra acción, nunca regrese a un frasco de droga el exceso de reactivo.
5. A menos que se le indique otra acción, nunca introduzca espátulas, cucharas, u otros utensilios en los frascos de droga sólida. En lugar de esto, agite vigorosamente el frasco tapado, o golpéelo suavemente contra una mesada de madera para romper cualquier incrustación, luego vierta afuera del frasco una cantidad cercana a la deseada, si esto no funciona utilice cucharas de porcelana limpias.
6. Conserve la estantería de reactivos y la balanza de laboratorio en perfecto estado de orden y limpieza. Limpie de inmediato cualquier salpicadura, aun cuando haya alguien más esperando utilizar la misma sustancia.
7. Observe los reglamentos locales del laboratorio en cuanto a la disposición de excesos de reactivos y soluciones.

DETERMINACIÓN DE LA MASA DE UNA SUSTANCIA

Durante el transcurso de un análisis químico siempre se necesita determinar la masa de una sustancia, ya sea de la muestra a analizar o de las diferentes drogas sólidas para preparar las soluciones para el análisis. Es de suma importancia comprender la diferencia que existe entre masa y peso. La masa es una medida constante de la cantidad de materia de un objeto. El peso es la fuerza de atracción entre el objeto y la tierra. Como la atracción gravitacional varía con la localización geográfica, el peso depende del lugar en donde el objeto está siendo pesado, en cambio la masa permanece constante sin importar el lugar donde se mida. Los análisis químicos se basan siempre en la medición de la masa, por lo que los resultados no dependen del lugar.

Balanza

Una balanza es el instrumento de medida que se utiliza para comparar masas. En el vocabulario cotidiano se pierde la diferencia entre peso y masa, y al proceso de comparación de masas comúnmente se le denomina pesada.

En los laboratorios se utilizan dos tipos de balanzas:

- a) Balanzas granatarias.
- b) Balanzas analíticas.

Balanzas granatarias

Este tipo de balanzas se utilizan para determinaciones de masa cuando las cantidades requeridas son sólo aproximadas ya sea de sólidos o líquidos, este tipo de pesadas se utilizan para preparar soluciones de concentración aproximada. Actualmente estas balanzas tiene un solo platillo en la parte superior y las pesadas pueden hacerse rápidamente. Existen en el mercado modelos de variada capacidad y precisión: de 120 g con una precisión de 0,5 mg; de 1.200 g y una precisión de 5 mg; de 2.000 g con 0,1 g de precisión.

Balanzas analíticas

Una balanza analítica es un instrumento para “pesar” cuya capacidad va desde un gramo hasta algunos kilogramos con una precisión de al menos 1 parte en 10^5 de su capacidad máxima. Actualmente la precisión y exactitud de muchas balanzas analíticas superan 1 parte en 10^6 de su capacidad máxima.

Dentro de las balanzas analíticas más comunes tenemos:

- ✓ *Macrobanzas*, tienen una capacidad de máxima de 160-200 g y una precisión de 0,1 mg.
- ✓ *Semimicroanalíticas*, tienen una capacidad de máxima de 10 -30 g y una precisión de 0,01 mg.
- ✓ *Microanalítica*, tienen una capacidad de máxima de 1 - 3 g y una precisión de 0,001 mg.

La balanza analítica tradicional, de *brazos iguales*, ha sido desplazada por la *balanza analítica monoplato* debido a la rapidez de las pesadas. Esta última actualmente está siendo sustituida por la *balanza electrónica*.

LABORATORIO N° 1
MANEJO DE BALANZAS Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

OBJETIVOS

- ✓ Preparar soluciones integrando conocimientos teóricos y cálculos.
- ✓ Diferenciar las formas de expresión de la concentración y relacionarlas con la utilización de diferentes calidades de drogas, tipos de balanzas y tipos de material volumétrico.
- ✓ Manejo de diferentes tipos de balanzas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales	Reactivos
1- Vidrio de reloj 2- Vaso de precipitación de 50 mL 3- Matraz aforado de 100 mL 4- Probeta de 100 mL 5- Varilla de vidrio 6- Espátula de vidrio. 7- Pipetas graduadas de 10 y 5 mL 8- Pipetas doble aforo de 5 mL	9- Carbonato de sodio anhidro 10- Hidróxido de Sodio. (50% p/v) 11- Diferentes sales sólidas 12- Ácido clorhídrico concentrado. 13- Fosfato sódico monobásico 14- Fosfato sódico dibásico

PROCEDIMIENTO:

A - Preparación de una solución de título exacto. Solución de Carbonato de sodio anhidro.

1. Calcular la masa que es necesario pesar para preparar 100,0 mL de solución 0,1 N de Carbonato de sodio.
2. Utilizando una balanza analítica, pesar la cantidad calculada en un vaso de precipitación.
3. Agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada y utilizando una varilla de vidrio agitar hasta la disolución total de la droga sólida.
4. Trasvasar cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 100,0 mL ayudándose con la varilla de vidrio.
5. Enjuagar el vaso varias veces con un pequeño volumen de agua destilada y trasvasar los líquidos de lavado al matraz.
6. Enjuagar la varilla de vidrio y completar el volumen del matraz con agua destilada.
7. Envasar la solución obtenida y rotularla convenientemente.

B - Preparación de una solución de título aproximado de ácido clorhídrico partiendo de una solución concentrada (Trabajar con las drogas bajo campana)

1. Buscar en el rótulo de la droga concentrada los datos de concentración y densidad.
2. Calcular el volumen de cada reactivo necesario para preparar 250 mL de solución 0,1 N.
3. Verter en un matraz de 250,0 mL aproximadamente 50 mL de agua destilada.
4. Trasvasar un volumen del reactivo a un vaso de precipitación y medir el volumen calculado en el paso 2, con una pipeta graduada, utilizando una propipeta.
5. Descargar lentamente el volumen medido en el matraz con agua destilada.
6. Completar a volumen con agua destilada.
7. Envasar la solución obtenida y rotularla convenientemente.

C-Preparación de una solución amortiguadora Fosfato (pH 8)

8. Calcular la masa que es necesario pesar para preparar 100,0 mL de **solución A** 0,15 M de fosfato sódico dibásico. (Na_2HPO_4)
9. Utilizando una balanza analítica, pesar la cantidad calculada en un vaso de precipitación.
10. Agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada y utilizando una varilla de vidrio agitar hasta la disolución total de la droga sólida.
11. Trasvasar cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 100,0 mL ayudándose con la varilla de vidrio.
12. Enjuagar el vaso varias veces con un pequeño volumen de agua destilada y trasvasar los líquidos de lavado al matraz.
13. Enjuagar la varilla de vidrio y completar el volumen del matraz con agua destilada.
14. Envasar la solución obtenida y rotularla convenientemente.
15. Proceder de igual manera para preparar 100,0 mL de **solución B** 0,15 M fosfato sódico monobásico (NaH_2PO_4).
16. Finalmente con una pipeta medir 6 mL de solución B y añadir a un matraz aforado de 100 mL.
17. Enrasar con solución A hasta volumen final (100 mL).

INFORME DE LABORATORIO:

Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, en donde consten los cálculos, los procedimientos utilizados y las conclusiones.