

ANÁLISIS CUANTITATIVO

Introducción

En tanto que en análisis cualitativo se identifican los componentes de una muestra compleja, el análisis cuantitativo implica la generación de información numérica sobre la cantidad absoluta (ej. en unidades de masa) o relativa (ej. concentración, porcentaje) de un analito o varios en una muestra. Una muestra es una porción de materia sometida al análisis. El análisis cuantitativo es el eslabón intermedio en los tipos de análisis según su finalidad (Fig. 1)

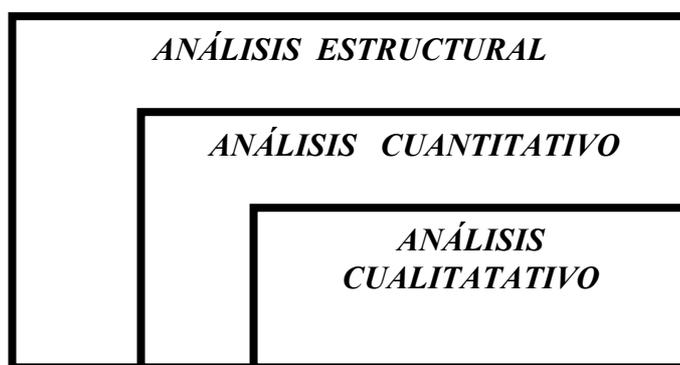


Figura 1 Jerarquización de extensión de los tres tipos de análisis según su finalidad.

Por una parte es preciso tener un conocimiento cualitativo previo, no solo para saber si existe o no analito, sino también otros componentes en la muestra que pueden causar interferencias en la señal analítica, que será la base de la cuantificación. Por otra parte es esencial conocer la composición cuantitativa de la muestra para poder abordar el análisis estructural. En la figura 2 se muestra esquemáticamente la ubicación de la cuantificación en la secuencia creciente de información analítica considerando los niveles macroscópicos y microscópicos. Debe observarse que el último eslabón informativo implica caracterizar a una muestra analizada cualitativa, cuantitativa y estructuralmente para conocer otras facetas, tanto internas (estabilidad, interacción y movilidad de sus componentes) como externas (reactividad, adecuación al uso, etc.).

Muchas reacciones usadas en el análisis cualitativo pueden servir para el desarrollo de métodos cuantitativos, se preferencia las condiciones operativas; sin embargo, no debe creerse que siempre una reacción útil en el análisis cualitativo puede ser aplicada en el análisis cuantitativo.

Solo en ocasiones poco frecuentes, el analista trabaja sobre muestras de composición absolutamente desconocidas; si este fuera el caso se deberá practicar inicialmente un análisis cualitativo. Antes de aplicar un dado procedimiento analítico es de fundamental importancia tener en cuenta:

- a) La composición cualitativa de la muestra
- b) La composición aproximada del elemento a determinar en la muestra
- c) La cantidad de muestra disponible
- d) La exactitud requerida

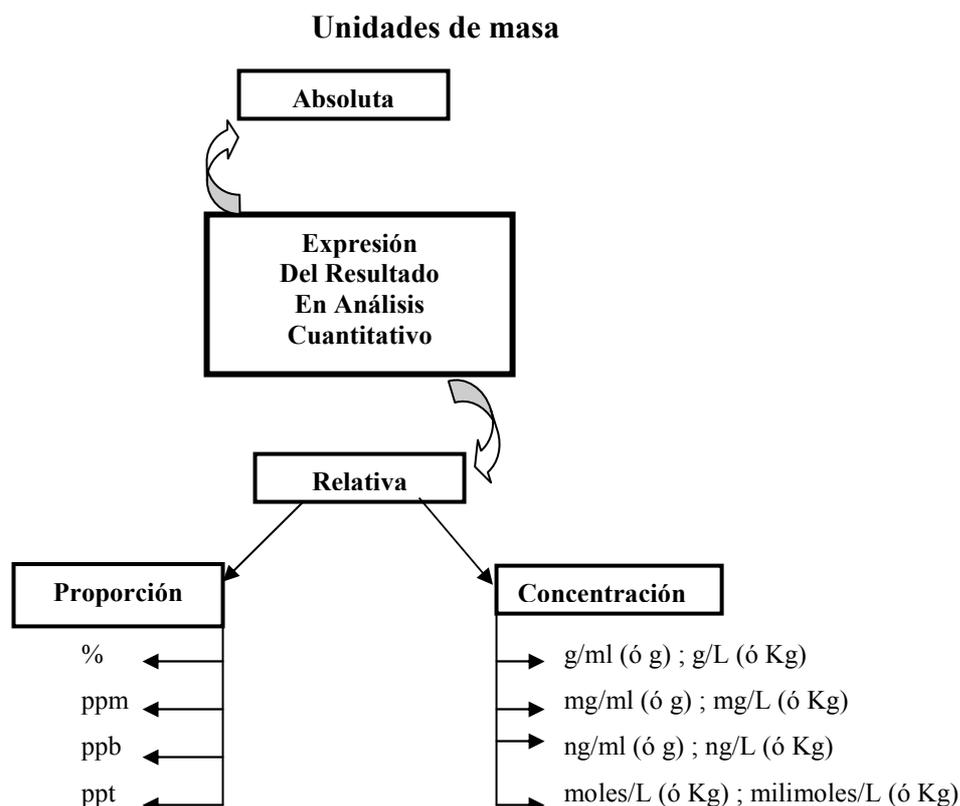
Análisis Cuantitativo Clásico e Instrumental

El *Análisis Cuantitativo Clásico* se basa en el empleo de dos instrumentos usados desde hace siglos: *la bureta y la balanza*, para desarrollar las técnicas analíticas gravimétricas y volumétricas, respectivamente. En ambas opciones puede considerarse el empleo de sentidos humanos para realizar la medición. En las volumetrías clásicas la vista humana se emplea para: a) enrasar la bureta; b) interrumpir la adición de valorante cuando el indicador visual cambia de color; y c) leer en la escala milimétrica de la bureta el volumen de valorante consumido. En las volumetrías modernas se emplean sistemas instrumentales de indicación del punto final y la lectura del volumen es por indicación digital del mismo suministrado por la bureta automática.

El *Análisis Cuantitativo Instrumental* se basa en la extracción de información cuantitativa mediante el uso de instrumentos diferentes a la balanza y la bureta.

Expresión de los Resultados Cuantitativos

Los resultados en Análisis Cuantitativo son números (con su incertidumbre) en unidades determinadas que son trascendentales para su caracterización. En el siguiente esquema se muestran las formas más comunes de expresión de resultados cuantitativos. Los resultados pueden expresarse de forma absoluta y referidos a la cantidad (en masa) del analito presente en la muestra y con las unidades pertinentes. Es también muy frecuente expresar los resultados en forma relativa, es decir, referidos a la masa o volumen de la alícuota.



Normas Generales

El análisis químico de materiales complejos hace necesario tener conocimiento de una serie de operaciones corrientes de laboratorio, tales como: toma de muestra, su preparación, pesada, disolución, precipitación, lavado del precipitado, calcinación, etc.

Para la correcta realización de todos y cada uno de estos pasos se hace necesario poseer la habilidad manual suficiente, un real conocimiento de los principios en juego, y una amplia información sobre los instrumentos de medidas habituales en los laboratorios analíticos.

Todo trabajo analítico cuantitativo exige la mayor atención a los detalles.

La mesa de trabajo y el material deben mantenerse escrupulosamente limpios y ordenados. Todos los utensilios de vidrio deben estar desengrasados, permitiendo que el agua escurra sobre ellos de la forma correcta. Exteriormente, los recipientes podrán secarse con un paño pero en cambio no deberán tocarse los interiores. En casi todos los casos, pero no siempre no se producen errores cuando el recipiente queda húmedo o mojado en su parte interna.

Los recipientes que contienen reactivos sólidos o en solución tienen que ser perfectamente identificados, consignando en el rótulo todos los detalles considerados de interés. Durante el curso de las operaciones que demanda el análisis, todos los recipientes deben mantenerse cubiertos para impedir la entrada de materiales extraños capaces de producir contaminaciones. Todas las anotaciones de importancia lo mismo que los cálculos

numéricos y las operaciones matemáticas que demande el análisis, deben registrarse en el cuaderno de laboratorio.

Los Materiales de Laboratorio

Adecuación y limpieza del material de vidrio

Los jabones, detergentes o ciertos preparados comerciales especiales resultan suficientes, en buena parte de los casos, para el lavado del material de vidrio general de los laboratorios. El interior y exterior se frota con solución jabonosa hasta que esta se extienda uniformemente, se lava luego con agua corriente y, finalmente, se enjuaga repetidamente con agua destilada, y se deja escurrir boca abajo.

Para limpiar el interior de los matraces pequeños, buretas, pipetas, etc., es conveniente el uso de soluciones especiales de limpieza. La de uso más frecuente es la llamada *sulfocrómica*, preparada a partir de dicromato de potasio en solución de ácido sulfúrico, de carácter fuertemente oxidante. Después de un uso prolongado, el líquido pierde su efectividad a causa de la reducción del ácido crómico, lo cual se advierte por la coloración verde oscuro que toma la solución.

Una pequeña cantidad de mezcla sulfocrómica se introduce en el recipiente a limpiar, se distribuye uniformemente sobre sus paredes, y luego se vuelve la mezcla al frasco original y se lava el recipiente cuidadosamente con agua corriente (no se debe verter agua sobre la mezcla porque proyectará el ácido). Finalmente se enjuaga en forma repetida con agua destilada. El uso de la mezcla sulfocrómica ofrece el inconveniente de que pequeñas cantidades de cromo (III) puede quedar absorbido sobre el vidrio.

Otras soluciones especiales que pueden ser utilizadas son las siguientes:

- a) *Ácido nítrico concentrado*: se usa en la limpieza de materiales que resisten a la mezcla sulfocrómica.
- b) *Ácido clorhídrico diluido*: resulta útil para la eliminación de los productos de incrustación, tales como carbonatos u óxidos.
- c) *Agua amoniacal*: similar a la solución anterior, para revestimientos de cloruro de plata, ácido molibdeno, etc.
- d) *Solución de hidróxido de potasio en etanol*: reemplaza a la mezcla sulfocrómica como desengrasante enérgico. Debe dejarse poco tiempo en contacto con el vidrio, al que ataca lentamente.
- e) *Solución de hidróxido de amonio en etanol*: tiene la misma aplicación de la solución anterior, siendo menos drástica.

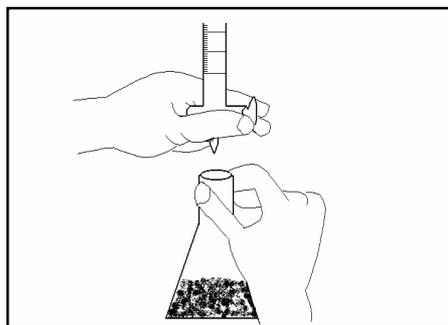
Material de vidrio usado en volumetría

El material volumétrico puede, en general, clasificarse de acuerdo a la función a la que está destinado, como “para contener” o “para verter”. Dentro de ellos se pueden diferenciar los que permiten medir en forma exacta o en forma aproximada. Recipientes para contener, exactos son por ejemplo, los matraces aforados y, aproximados, los vasos graduados. Entre los usados para verter, son exactos las pipetas aforadas y las buretas volumétricas y, aproximados, las pipetas graduadas, probetas graduadas, etc.

Calibración: Existen diversas razones para que el material de medida no se corresponda exactamente con el valor indicado por el fabricante. Esta circunstancia impone la necesidad de efectuar una calibración previa del material de vidrio para medidas exactas.

Manejo de las pipetas: La pipeta se toma entre los dedos pulgar y medio de la mano derecha, se aspira suavemente con propipeta por el extremo libre, manteniendo el opuesto sumergido en el líquido a trasvasar, provocando su ascenso algo por encima de la marca extrema. Conseguido esto se retira la pipeta del líquido, se seca su extremo inferior con papel de filtro y se descarga el líquido sobrante hasta mantener el menisco a nivel del aforo. Manteniendo la pipeta vertical y apoyando el extremo inferior en las paredes del recipiente al cual se trasvasa, se deja escurrir la solución a una velocidad moderada.

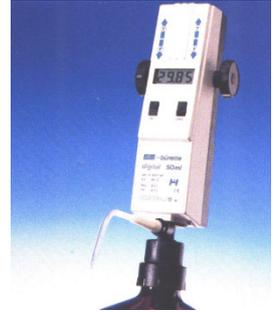
Manejo de las buretas: La bureta una vez limpia, y asegurándose que no tenga pérdidas, deberá enjuagarse con la solución que será utilizada para su carga, a fin de evitar que ésta se diluya por efectos de restos de agua que permanezca en su interior. Para ello con ayuda de un embudo especial para buretas, se vierten en su interior unos pocos mililitros de solución. Se retira la bureta del soporte y, disponiéndola entre las manos en posición próxima a la horizontal, se rota lentamente de manera de lavar con la solución la pared interna. Luego se vuelve a la posición vertical y se deja escurrir abriendo el robinete. Posteriormente se cierra el robinete y se llena hasta algo por encima del cero, se abre de golpe solo por un instante la llave, para permitir que se llene de líquido la porción del vástago por debajo del robinete. Se seca el extremo, una vez enrasado a cero y se comienza la titulación. Para la práctica de esta última operación la llave se toma como se muestra en la figura 2 .

**Figura 2**

La titulación se efectúa sobre la muestra contenida en un erlenmeyer, donde la solución, debe mantenerse agitada por rotación del recipiente efectuada con la mano derecha.

Tanto en el momento de ajuste del punto “cero” de la bureta como al leer el volumen total descargado al final de la titulación, se debe tomar la precaución de evitar errores de “paralaje”, para lo cual, el ojo debe mantenerse en el mismo plano horizontal en que se encuentra el menisco que el líquido forma en el interior de la bureta.

Bureta digital moderna y de alta precisión para un tiraje más exacto y libre de errores. Estas presentan velocidad de ajuste continuo en pasos de 0,01 ml que evita errores de lectura por menisco.



ANALISIS VOLUMETRICO**Introducción:**

La volumetría es una técnica clásica que origina una metodología absoluta que se basa en el empleo de estándares químico-analíticos que reaccionan unívoca y estequiometricamente con el analito. Los cálculos se basan en la reacción estequiométrica implicada en la reacción volumétrica principal. Técnicamente se fundamenta en la medida exacta (precisa) de un volumen de una disolución del reactivo estándar analítico, que se denomina disolución valorante, que se necesita para reaccionar cuantitativamente con el analito presente en la disolución de la muestra.

La operación se denomina *titulación*. El punto de la *titulación* es el que se cumple que el número de equivalentes de reactivo adicionado es igual al número de equivalentes del analito que se determina en la muestra se llama *punto de equivalencia*, *punto final teórico* o *punto estequiométrico*.

En toda determinación volumétrica es preciso contar con un sistema de indicación, que deberá evidenciar el momento en que pueda darse por terminada la titulación. Se habrá arribado al llamado *punto final práctico* o *punto final volumétrico*. El *punto final práctico* no coincide necesariamente con el *punto de equivalencia*, pero se tratará siempre de elegir un sistema indicador que produzca la menor diferencia posible entre ambos. Generalmente se acepta un error de $\pm 0,1\%$.

Para practicar una volumetría es de importancia fundamental contar con soluciones normalizadas, es decir con soluciones que contienen un número perfectamente conocido de equivalentes de la sustancia que interesa, por litro de solución (Nº de miliequivalentes/mL).

Cuando se dispone de un *patrón primario* resulta sencillo preparar una solución normalizada, pues se pesa la cantidad requerida de la droga y se lleva a un volumen definido. Un *patrón primario* es un compuesto de pureza elevada que sirve como material de referencia, en todos los métodos volumétricos y gravimétricos. La exactitud del método depende de las propiedades de este compuesto. Los requisitos más importantes para que una sustancia sea considerada *patrón primario* son:

1. Máxima pureza (99,9%).
2. Estabilidad atmosférica.
3. Ausencia de agua de hidratación, para evitar que cambie la composición del sólido.
4. Fácil adquisición y bajo precio.
5. Solubilidad suficiente en el medio de titulación.
6. Masa molar relativamente grande para disminuir los errores asociados con la operación de pesada.

Si la sustancia a disolver no es patrón primario, solo se podrá preparar una disolución de normalidad aproximada y finalmente se ajusta su título contra un patrón primario. Esta operación se denomina *normalización*.

Sistemas indicadores del punto final

Estos sistemas deben ofrecer un cambio brusco y nítido para poder detener la adición de la disolución de valorante, o bien ofrecer la monitorización continua de uno o varios componentes de la reacción volumétrica. Deben responder o mostrar el cambio brusco de la concentración de uno de los reactivos o productos, es decir, cambiar al variar bruscamente la $[H^+]$ en volumetría ácido-base, $[M^{n+}]$ en volumetrías de precipitación y formación de complejos y el potencial en volumetría redox. De esto se deduce que existen dos tipos de indicadores: los **visuales** y los **físico-químicos o instrumentales**. Los indicadores visuales son aquellos que permiten al operador humano detectar un cambio (color, fluorescencia, aparición de un precipitado). Existe también una amplia variedad de indicadores instrumentales, ópticos, electroanalíticos y radiométricos, que monitorizan la evolución de los componentes de la reacción volumétrica.

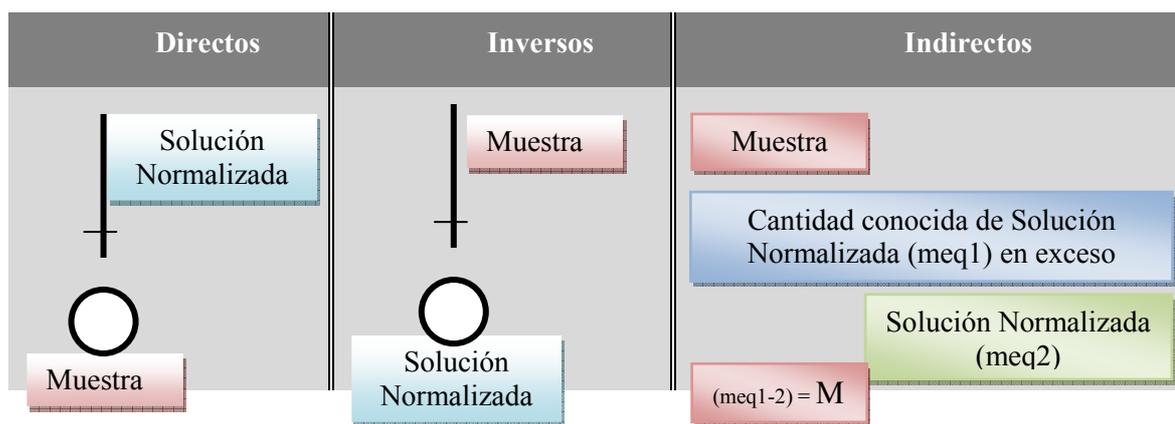
Los métodos volumétricos se pueden clasificar en cuatro categorías principales, según el tipo de reacciones en que se basan:

- a) **Volumetría Ácido base**
- b) **Volumetría de Precipitación**
- c) **Volumetría con Formación de Complejos**
- d) **Volumetría de Oxido-Reducción**

Una reacción para ser usada como base de un método volumétrico deberá cumplir con los siguientes requisitos:

- 1- Rapidez
- 2- Estequiometría y ausencia de reacciones laterales
- 3- Presencia de un sistema de indicación adecuado para evidenciar el punto final

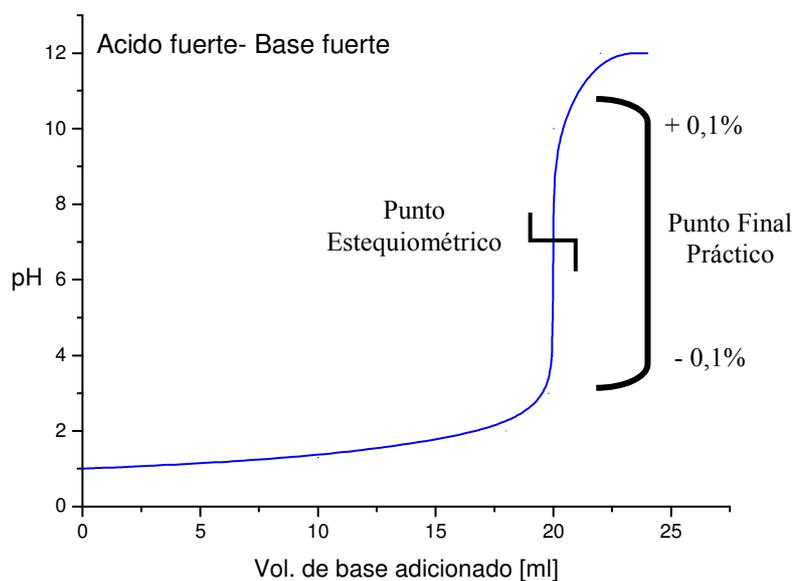
Los procedimientos del análisis volumétrico pueden ser:



Curvas de titulación y equilibrios en el punto final.

La variación de los reactivos o productos de la reacción volumétrica principal durante el proceso, se siguen mediante una representación gráfica de la variación de la concentración de la especie en función del volumen de reactivo valorante adicionado. Se originan así las denominadas curvas de **titulación o valoración** logarítmicas. Así, se monitoriza:

- pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$) en volumetría Acido-Base
- pM ($\text{pM} = -\log [\text{M}^+]$) en volumetría de precipitación y complejación.
- Potencial E ($E = E_0 - 0,059/n \log [\text{Red}]/[\text{Ox}]$) en volumetría redox.



El indicador adecuado para una dada volumetría, será aquel cuyo rango de viraje quede incluido dentro de los extremos del punto final volumétrico y de preferencia contenga al punto estequiométrico.

Cálculos

Los cálculos del análisis volumétrico son sencillos, si se tiene en cuenta que **en el punto final el número de equivalentes de la solución valorada usada es igual al número de equivalentes de la sustancia titulada**.

Entonces en el punto final se cumple que, el número de miliequivalentes de reactivo titulante será:

$$n^{\circ} \text{ meq}_{\text{titulante}} = VN$$

Siendo:

N = normalidad de la solución valorada

V = volumen de la solución valorada en mL

Si llamamos **m** = masa en gramos del componente dosado

$$n^{\circ} \text{ meq}_{\text{componente dosado}} = \frac{m}{\frac{PEq}{1000}} = \frac{m}{PEq} \times 1000$$

En el punto estequiométrico se cumple:

$$n^{\circ} \text{ meq}_{\text{titulante}} = n^{\circ} \text{ meq}_{\text{componente dosado}} \quad (1)$$

$$(VN)_{\text{titulante}} = \left(\frac{m}{PEq} \right)_{\text{componente dosado}} \times 1000 \quad (2)$$

A partir de la ecuación (2) se permite el cálculo de la masa del componente dosado, si se conocen los datos de la valoración (V y N de la solución titulante).

La expresión anterior será:

$$m_{\text{componente dosado}} = (VN)_{\text{Titulante}} \frac{PEq_{\text{componente dosado}}}{1000} \quad (3)$$

De la expresión (3) puede conocerse también la normalidad de la solución (normalización) a través del conocimiento de la masa del patrón primario utilizado (m) y del volumen utilizado de la solución a normalizar.

$$N = \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{Titulante}} \left(\frac{m \cdot 1000}{PEq} \right)_{\text{Componente dosado}} \quad (4)$$

La expresión (4) puede escribirse:

$$(VN)_T = (VN)_M \quad (5)$$

Esta nos permite conocer la normalidad N de una solución muestra (normalización) mediante los datos de normalidad y volumen de la solución del patrón primario utilizado (N_T y V_T) y el volumen V_M de la solución muestra (a normalizar).