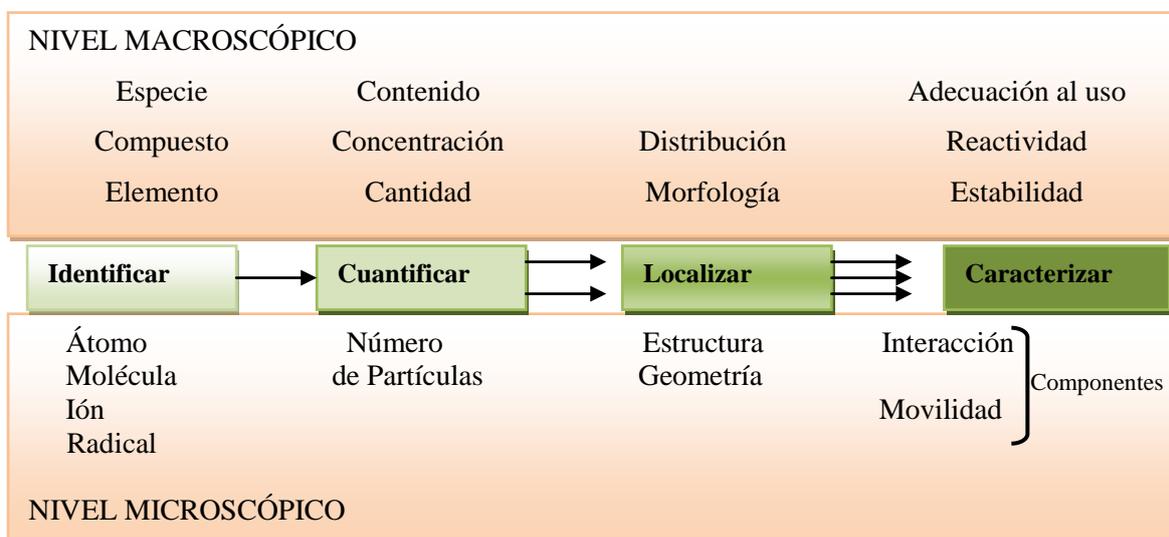


## ANÁLISIS CUANTITATIVO

### 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, tal como ya hemos visto, es el eslabón intermedio entre el análisis cualitativo y el estructural.

Así como es preciso tener un conocimiento cualitativo previo, no solo para saber si existe o no el analito, sino también otros componentes en la muestra que pueden causar interferencias en la señal analítica, que será la base de la cuantificación, es también esencial conocer la composición cuantitativa de la muestra para poder abordar el análisis estructural. Se muestra a continuación, en forma esquemática, 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.).



Tomado de Principios de *"Principios de Química Analítica"* de Miguel Valcárcel,  
Editorial Springer-Verlag Ibérica, S.A., Barcelona, 1999.

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

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.

### ***Metodologías de cuantificación en análisis cuantitativo***

Un *método calculable* es aquél que origina un resultado mediante cálculos basados en las leyes que rigen los parámetros químicos y físicos, que se materializan en fórmulas matemáticas en las que están implicadas, tanto constantes (ej. pesos atómicos) como las medidas tomadas mediante el proceso de medida química, tales como peso de la alícuota sometida al proceso, volumen del reactivo valorante, peso del precipitado, etc. Se trata de los métodos que son candidatos a ser considerados primarios.

Dentro de los mismos cabe hacer una distinción. Los **métodos absolutos** son aquellos que no emplean estándares químicos-analíticos (ej. sustancias puras, muestras patrón) para generar el resultado. Las gravimetrías y culombimetrías son ejemplos representativos de los mismos. Los **métodos absolutos con estándares analíticos** son aquellos que necesitan de un estándar químico-analítico que no contienen al analito; las volumetrías y la dilución isotópica-espectrometría de masas son representativas de este grupo.

En el contexto de los métodos calculables se encuentran los denominados *métodos estequiométricos*, que son aquellos que se fundamentan en los cálculos basados en los coeficientes estequiométricos (y en los pesos atómicos, que son estándares químicos) de la reacción química en la que se basa el proceso de medida, que puede ser heterogénea de precipitación (en gravimetrías y

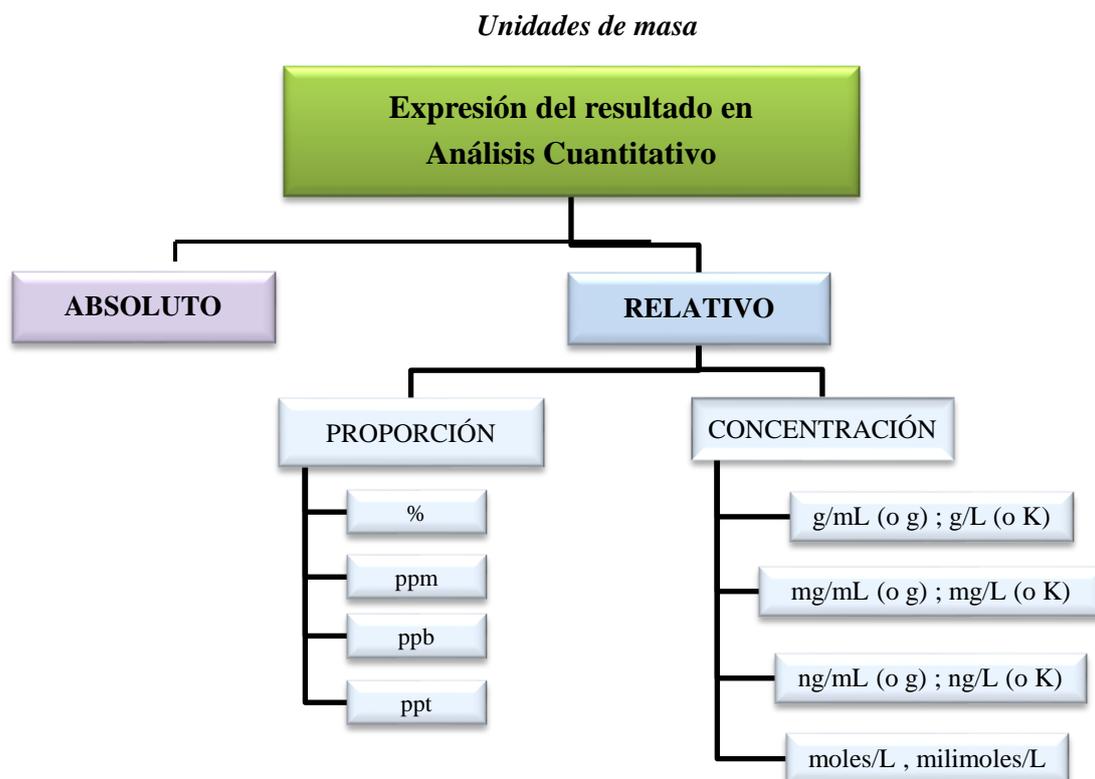
volumetrías) u homogénea en disolución: ácido-base, redox, formación de complejos (en volumetrías). La dilución isotópica–espectrometría de masas es una metodología absoluta no estequiométrica.

Un **método relativo** de cuantificación *es aquel que se basa en la comparación de las medidas de las muestras (tratada o no) y las originadas por un conjunto de estándares químico-analíticos de la que se deduce el resultado sin necesidad de cálculos basados en teorías físicas o químicas.*

Así pues, existen cuatro metodologías generales en Análisis Cuantitativo que dependen fundamentalmente de cómo se obtiene el resultado. Estos tipos se establecen en función de la calibración metodológica implicada y de los estándares químico-analíticos usados, considerándose tres criterios: tipo de análisis, calibración y estándares involucrados.

### ***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 en 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.



La persona que encara un problema de análisis deberá comprender los aspectos teóricos sobre los que se basa la Química Analítica; poseer conocimiento de las reacciones analíticas de los

elementos, manejo de los equilibrios puestos en juego dentro del sistema de trabajo y una habilidad manual acorde con la requerida en las operaciones analíticas.

El químico analítico no deberá ser un mero repetidor de un conjunto de operaciones, más o menos complicadas. Debe recalcar que la teoría de la Química Analítica no constituye una rama totalmente especial de la química, por el contrario, requiere y aplica una amplia gama del conocimiento científico.

El análisis cuantitativo, ha prestado valiosos servicios en el establecimiento de las leyes fundamentales de la química, y en verdad, esta ciencia se consideró exacta cuando se desarrollaron métodos analíticos de gran exactitud. La industria utiliza los procedimientos analíticos para la determinación de calidades de las materias primas y productos elaborados, y la bromatología los aplica para establecer la calidad y estado de conservación de productos alimenticios.

Otras ciencias que hacen uso de la Química Analítica son la Biología, Geología, Medicina, etc. Por último, digamos, que sus aportes hacia el bienestar humano son innegables, aunque en la mayoría de los casos pasan desapercibidos.

Se llama **determinación** al proceso por el cual se halla la cantidad de un componente dado en una muestra. Un **análisis** implica, en general, un **conjunto de determinaciones**. En los trabajos prácticos se realizarán determinaciones, mientras que en el campo profesional las muestras reales presentan al químico analítico problemas más complejos.

Las etapas principales de un análisis son:

- a) Obtener una muestra representativa
- b) Tomar una porción de dicha muestra de masa conocida y llevarla a solución o acondicionarla adecuadamente.
- c) Separar los componentes que interfieren en la determinación del componente deseado, si fuera necesario.
- d) Ejecutar las determinaciones individuales de los componentes.
- e) Calcular los resultados incluyendo la evaluación de la exactitud y precisión de los datos obtenidos.

### ***Métodos del Análisis Cuantitativo***

La determinación de la composición de un componente en la muestra, se basa en la medición de una magnitud (estrictamente siempre física) cuyo valor es función de la masa siempre presente de dicho componente. Atendiendo a esto, todos los métodos serían físicos. Sin embargo, y adoptando un criterio más amplio, se pueden dividir los métodos en:

**1- Métodos Químicos:** Están basados en la producción de una reacción química estequiométrica, en las que interviene el constituyente problema (solo en contadas ocasiones se utilizan reacciones no estequiométricas). Una reacción estequiométrica puede formularse como:



La cantidad “x” de M puede hallarse por dos caminos: conociendo la masa “w” del producto  $\text{M}_m\text{R}_r$ , cuando este sea un sólido aislable al estado puro (análisis gravimétrico) o bien, conociendo la cantidad “y” de R, necesaria para una reacción total con M. Como R se añade bajo la forma de una solución de concentración perfectamente conocida, “y” puede calcularse conociendo el volumen y la concentración de esa solución (análisis volumétrico). Aunque a veces pase desapercibido, los métodos químicos se fundamentan en la Leyes de Dalton (Ley de las Proporciones de Combinación) de Proust y de Richter (Leyes de las Proporciones Definidas y de las Proporciones Recíprocas, respectivamente)

**2- Métodos Físicos y Físico-químicos:** Tal como se dijo todos los métodos se basan en la medición de una magnitud física. Si en un método analítico no está involucrada ninguna reacción química, el método es puramente **físico**, pero si una reacción química, no necesariamente estequiométrica, forma parte eventual del mismo hablamos de Métodos **Físico-químicos** (Métodos ópticos, eléctricos, etc.).

## ANALISIS VOLUMETRICO

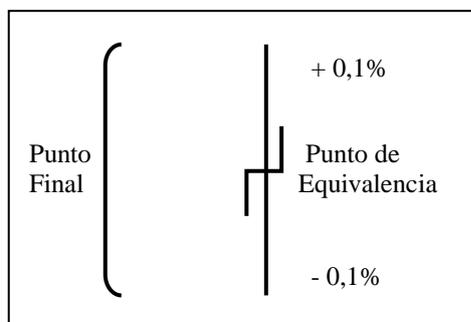
### **Introducción:**

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*.

### **Punto de Equivalencia y Punto Final**

El punto de la *titulación* en 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  $\pm 0,1\%$ .



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.

### **Patrones Primarios**

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 (N° 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*.

### ***Propiedades que debe cumplir una Solución Patrón***

La solución patrón para un análisis volumétrico deberá cumplir los siguientes requisitos:

- 1- Ser suficientemente estable, de modo que solo sea necesario determinar una vez su concentración.
- 2- Reaccionar rápidamente con el analito, con el fin de reducir al mínimo el tiempo requerido entre las adiciones de reactivo.
- 3- Reaccionar con el analito de manera completa para que se alcance satisfactoriamente el punto final.
- 4- Reaccionar de manera selectiva con el analito, para que esta reacción pueda describirse por una simple ecuación balanceada.

### ***Clasificación de las volumetrías y procedimientos volumétricos***

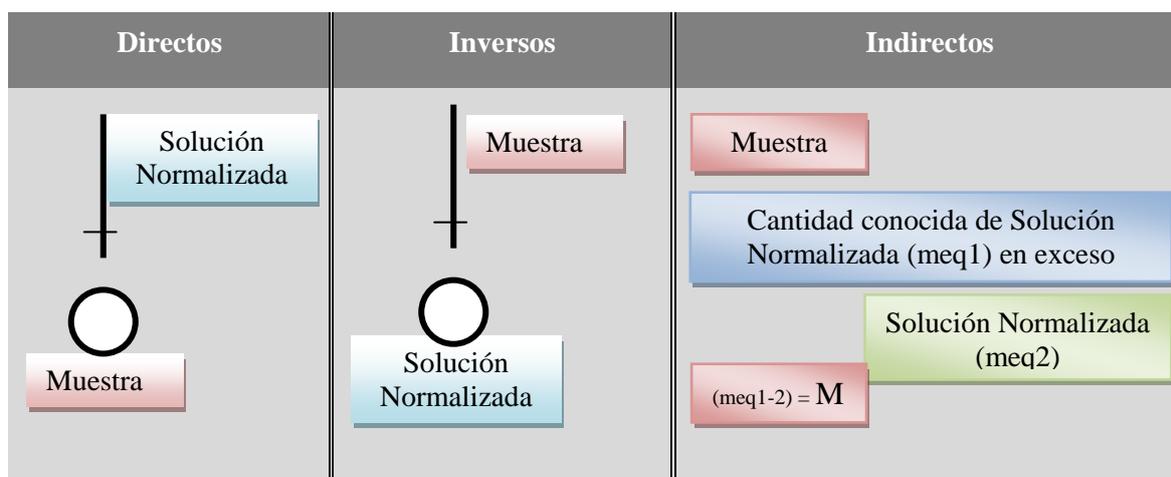
Los métodos volumétricos se pueden clasificar en cuatro categorías principales, según el tipo de reacciones en que se basan:

- 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:



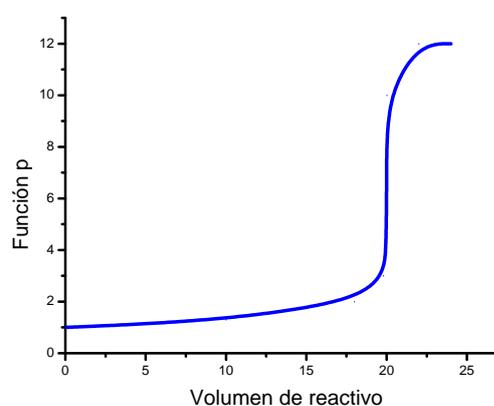
### Sistemas indicadores del punto final

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.

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 de color, aparición de fluorescencia o 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.

### Curvas de titulación y equilibrios en el punto final.

Para comprender las bases teóricas de los puntos finales, así como el origen de los errores de titulación se desarrolla una *curva de titulación* del sistema en estudio. Esta curva consiste en una representación gráfica de la variación de los reactivos o productos de la reacción volumétrica principal durante el proceso. Se representa alguna función del analito que represente la variación de su concentración en función del volumen de reactivo valorante adicionado. Se originan así las denominadas curvas de titulación o valoración logarítmicas.



Así, se monitoriza:

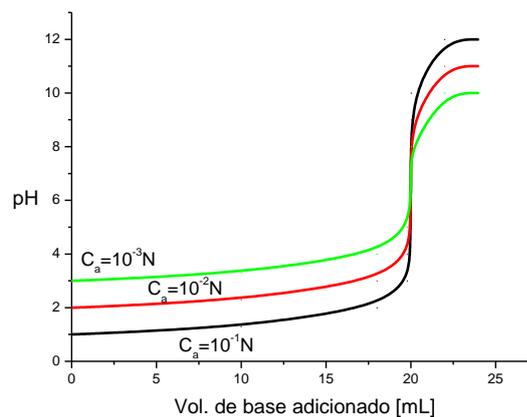
pH ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ) en volumetría Acido-Base

pM ( $\text{pM} = -\log [\text{M}^+]$ ) en volumetría de precipitación y complejación.

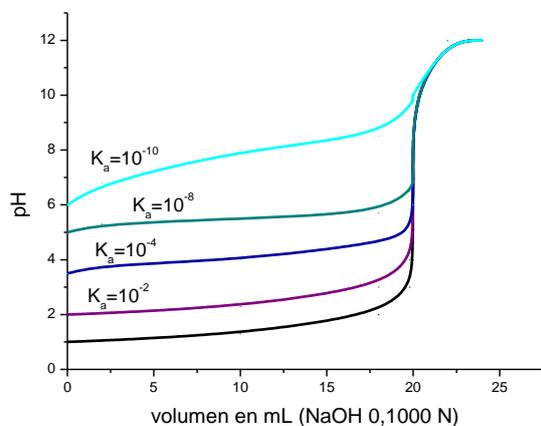
Potencial E ( $E = E_0 - 0,059/n \log [\text{Red}]/[\text{Ox}]$ ) en volumetría redox.

La brusquedad del salto de la curva de titulación en la vecindad inmediata del punto final es la propiedad decisiva para definir si es factible o no la determinación de dicho punto final. Se puede definir como *precisión relativa* de la localización de un punto final la fracción de la cantidad estequiométrica de reactivo valorante necesaria para atravesar la región cubierta por 0,1 unidades a cada lado del punto estequiométrico.

Esa brusquedad en el salto, implica un cambio brusco en la propiedad que se representa y es función de la fuerza de concentración de las especies valorante y valorada, y en el casos particular de la volumetría ácido-base dependerá también de la fuerza de las especies reaccionantes.



**Influencia de la concentración de las especies en la curva de titulación**



**Influencia de la fuerza del ácido en la curva de titulación**

## 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:

$$(V N)_T = (V N)_M \quad (5)$$

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).