

# **GUIA DE LABORATORIO**

## **QUÍMICA ANALÍTICA**

**2<sup>do</sup> cuatrimestre 2005**

## Seguridad en el laboratorio:

Las medidas de Seguridad en Laboratorios son un conjunto de medidas preventivas destinadas a proteger la salud de los que allí se desempeñan frente a los riesgos propios derivados de la actividad, para evitar accidentes y contaminaciones tanto dentro de su ámbito de trabajo, como hacia el exterior.

Las reglas básicas aquí indicadas son un conjunto de prácticas de sentido común realizadas en forma rutinaria. El elemento clave es la actitud proactiva hacia la seguridad y la información que permita reconocer y combatir los riesgos presentes en el laboratorio. Será fundamental la realización meticulosa de cada técnica, pues ninguna medida, ni siquiera un equipo excelente puede sustituir el orden y el cuidado con que se trabaja.

1 Se deberá conocer la ubicación de los elementos de seguridad en el lugar de trabajo, tales como: matafuegos, salidas de emergencia, mantas ignífugas, lavaojos, gabinete para contener derrames, accionamiento de alarmas, etc.

2 No se permitirá comer, beber, fumar o maquillarse.

3 No se deberán guardar alimentos en el laboratorio, ni en las heladeras que contengan drogas.

4 Se deberá utilizar vestimenta apropiada para realizar trabajos de laboratorio y cabello recogido (guardapolvo preferentemente de algodón y de mangas largas, zapatos cerrados, evitando el uso de accesorios colgantes).

5 Es imprescindible mantener el orden y la limpieza. Cada persona es responsable directa de la zona que le ha sido asignada y de todos los lugares comunes.

6 Las manos deben lavarse cuidadosamente después de cualquier manipulación de laboratorio y antes de retirarse del mismo.

7 Se deberán utilizar guantes apropiados para evitar el contacto con sustancias química o material biológico. Toda persona cuyos guantes se encuentren contaminados no deberá tocar objetos, ni superficies, tales como: teléfono, lapiceras, manijas de cajones o puertas, cuadernos, etc.

8 No se permitirá pipetear con la boca.

9 No se permitirá correr en los laboratorios.

10 Siempre que sea necesario proteger los ojos y la cara de salpicaduras o impactos se utilizarán anteojos de seguridad, viseras o pantallas faciales u otros dispositivos de protección. Cuando se manipulen productos químicos que emitan vapores o puedan provocar proyecciones, se evitará el uso de lentes de contacto.

11 No se deben bloquear las rutas de escape o pasillos con equipos, máquinas u otros elementos que entorpezcan la correcta circulación.

12 Todo material corrosivo, tóxico, inflamable, oxidante, radiactivo, explosivo o nocivo deberá estar adecuadamente etiquetado.

13 No se permitirán instalaciones eléctricas precarias o provisorias. Se dará aviso inmediato a la Secretaría Técnica en caso de filtraciones o goteras que puedan afectar las instalaciones o equipos y puedan provocar incendios por cortocircuitos (Interno 355).

14 Se requerirá el uso de mascarillas descartables cuando exista riesgo de producción de aerosoles (mezcla de partículas en medio líquido) o polvos, durante operaciones de pesada de sustancias tóxicas o biopatógenas, apertura de recipientes con cultivos después de agitación, etc.

15 Las prácticas que produzcan gases, vapores, humos o partículas, aquellas que pueden ser riesgosas por inhalación deben llevarse a cabo bajo campana.

16 Se deberá verificar la ausencia de vapores inflamables antes de encender una fuente de ignición. No se operará con materiales inflamables o solventes sobre llamas directa o cerca de las mismas. Para calentamiento, sólo se utilizarán resistencias eléctricas o planchas calefactoras blindadas. Se prestará especial atención al punto de inflamación y de autoignición del producto.

17 El material de vidrio roto no se depositará con los residuos comunes. Será conveniente ubicarlo en cajas resistentes, envuelto en papel y dentro de bolsas plásticas. El que sea necesario reparar se entregará limpio al taller.

18 Será necesario que todo recipiente que hubiera contenido material inflamable, y deba ser descartado sea vaciado totalmente, escurrido, enjuagado con un solvente apropiado y luego con agua varias veces.

19 Está prohibido descartar líquidos inflamables o tóxicos o corrosivos o material biológico por los desagües de las piletas, sanitarios o recientes comunes para residuos. En cada caso se deberán seguir los procedimientos establecidos para la gestión de residuos. Consultar al Servicio de Higiene y Seguridad (Interno 275).

20 Cuando sea necesario manipular grandes cantidades de materiales inflamables (más de 5 litros.) deberá tenerse a mano un extintor apropiado para ese material en cuestión.

21 Cuando se trasvase material combustible o inflamable de un tambor a un recipiente más pequeño, realice una conexión con una cadena del tambor a tierra y con otra entre el tambor y el recipiente de manera de igualar potenciales y eliminar la posible carga estática.

22 Al almacenar sustancias químicas considere que hay cierto número de ellas que son incompatibles pues almacenadas juntas pueden dar lugar a reacciones peligrosas. Ante dudas consultar al Servicio de Higiene y Seguridad (Interno 275).

23 No almacene en estantes sobre mesadas sustancias corrosivas, hágalo en estantes bajo mesadas y en caso de ácidos o álcalis concentrados (mayor de 2N) deben ser mantenidas dentro de lo posible en bandejas de material adecuado.

24 Los cilindros de gases comprimidos y licuados deben asegurarse en posición vertical con pinzas, grampas y correas o cadenas a la pared en sitios de poca circulación, protegidos de la humedad y fuentes de calor, de ser posible en el exterior.

25 Los laboratorios contarán con un botiquín de primeros auxilios con los elementos indispensables para atender casos de emergencia.

26 Se informará al Dpto. de Seguridad y Control cuando se necesiten dejar equipos funcionando en ausencia del personal del laboratorio.

27 Se anotará en un lugar visible desde el exterior los teléfonos de los responsables de cada laboratorio para que puedan ser consultados en caso de alguna anomalía verificada por el personal de Seguridad y Control en su recorrida fuera de los horarios habituales de trabajo.

**¡Recuerde!: USTED también es responsable de la seguridad en su lugar de trabajo.**

### ***Procedimientos ante emergencias:***

#### **Emergencias médicas**

Si ocurre una emergencia tal como: cortes o abrasiones, quemaduras o ingestión accidental de algún producto químico, tóxico o peligroso, se deberá proceder:

1. A los accidentados se les proveerán los primeros auxilios.
2. Simultáneamente se tomará contacto con el Servicio Médico (Interno 482), o al Servicio Médico de Deportes (4784-4351 / 3948)
3. Avise al Jefe de Laboratorio o autoridad del Departamento, quienes solicitarán asistencia de la Secretaría Técnica (interno 380) para que envíen personal del Dpto. de Mantenimiento, Seguridad y Control o Servicios Generales según correspondan.
4. El Jefe de Departamento notificará el accidente al Servicio de Higiene y Seguridad para su evaluación e informe, donde se determinarán las causas y se elaborarán las propuestas para modificar dichas causas y evitar futuras repeticiones.
5. Centros para requerir ayuda médica:

**S.A.M.E. Teléfono 107**

**Hospital Pirovano**

Av. Monroe 3555 Tel. 4542-5552 / 9279

**INTOXICACIONES:**

**Hospital de Niños. Dr. R. Gutiérrez**

Sánchez de Bustamante 1399. Capital Federal. Tel: 4962-6666.

**Hospital de Niños. Dr. P. de Elizalde**

Av. Montes de Oca 40 Tel. 4307-7491 Toxicología 4300-2115

**QUEMADURAS:**

**Hospital de Quemados** P. Goyena 369 Tel. 4923-4082 / 3022

**OFTALMOLOGÍA**

**Hospital Santa Lucía** San Juan 2021 Tel. 4941-7077

**Hospital Dr. P. Lagleyze** Av. Juan B. Justo 4151 Tel. 4581-0645 / 2792

**Incendio:**

- 1 Mantenga la calma. Lo más importante es ponerse a salvo y dar aviso a los demás.
- 2 Si hay alarma, acciónela. Si no grite para alertar al resto.
- 3 Se dará aviso inmediatamente al Dpto. de Seguridad y Control (Interno 311) informando el lugar y las características del siniestro.
- 4 Si el fuego es pequeño y sabe utilizar un extintor, úselo. Si el fuego es de consideración, no se arriesgue y manteniendo la calma ponga en marcha el plan de evacuación.
- 5 Si debe evacuar el sector apague los equipos eléctricos y cierre las llaves de gas y ventanas.
- 6 Evacúe la zona por la ruta asignada.
- 7 No corra, camine rápido, cerrando a su paso la mayor cantidad de puertas. No utilice ascensores. Descienda siempre que sea posible.
- 8 No lleve consigo objetos, pueden entorpecer su salida.
- 9 Si pudo salir por ninguna causa vuelva a entrar. Deje que los equipos especializados se encarguen.

## **Teléfonos útiles**

### **BOMBEROS Teléfono 100**

**DIVISIÓN CENTRAL DE ALARMA: 4381-2222 / 4383-2222 / 4304-2222.**

### **CUARTEL V DE BELGRANO:**

Obligado 2254 Capital Tel. 4783-2222

### **BOMBEROS DE VICENTE LÓPEZ**

Av. Maipú 1669 Vicente López. Tel. 4795-2222

### **BOMBEROS DE SAN ISIDRO:**

Santa Fe 650 Martínez. Tel. 4747-2222

## **Derrame de productos químicos**

- 1 Atender a cualquier persona que pueda haber sido afectada.
- 2 Notificar a las personas que se encuentren en las áreas cercanas acerca del derrame. Coloque la cinta de demarcación para advertir el peligro.
- 3 Evacuar a toda persona no esencial del área del derrame.
- 4 Si el derrame es de material inflamable, apagar las fuentes de ignición, y las fuentes de calor.
- 5 Evite respirar los vapores del material derramado, si es necesario utilizar una máscara respiratoria con filtros apropiados al tipo de derrame.
- 6 Ventilar la zona.
- 7 Utilizar los elementos de protección personal tales como equipo de ropa resistente a ácidos, bases y solventes orgánicos y guantes.
- 8 Confinar o contener el derrame, evitando que se extienda. Para ello extender los cordones en el contorno del derrame.
- 9 Luego absorber con los paños sobre el derrame.
- 10 Deje actuar y luego recoger con pala y colocar el residuo en la bolsa roja y ciérrela.
- 11 Comuníquese con el Servicio de Higiene y Seguridad para disponer la bolsa con los residuos.
- 12 Si el derrame es de algún elemento muy volátil deje dentro de la campana hasta que lo retire para su disposición.
- 13 Lave el área del derrame con agua y jabón. Seque bien.
- 14 Cuidadosamente retire y limpie todos los elementos que puedan haber sido salpicados por el derrame.
- 15 Lave los guantes, la máscara y ropa.

# UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**DEPARTAMENTO:** Química Inorgánica, Analítica y Química-Física.

**ASIGNATURA:** Química Analítica.

**CARRERA:** Ciencias Químicas.

**CARGA HORARIA:** 14 horas (Teóricas: 4 hs. T.P.: 8 hs. Prob.: 2 hs.)

**CORRELATIVIDADES:** Final Química General e Inorgánica I

T.P. Estadística y Química Inorgánica II (\*)

(\*) El examen final es correlativo del final de esta materia.

### **PROGRAMA:**

**Tema 1:** Introducción. Objetivos de la Química Analítica. Muestreo: importancia en el

análisis cuali-cuantitativo; métodos. Escalas analíticas: su elección según tamaño de muestra y concentración del analito.

Preparación de la muestra para análisis: ensayos preliminares: disolución; disgregación; destrucción de materia orgánica; acondicionamiento.

**Tema 2:** Equilibrio de solubilidad. Formación de precipitados: nucleación; conceptos fundamentales; mecanismos; nucleación homogénea y heterogénea; crecimiento: distintos procesos y factores que lo afectan; envejecimiento: cambios estructurales; recristalización primaria; envejecimiento térmico. Precipitación en fase homogénea: ventajas; desventajas; ejemplos. Contaminación de precipitados: clasificación y tipos; coprecipitación; postprecipitación; adsorción; formación de soluciones sólidas; técnicas de purificación: digestión; lavado. Tratamiento térmico de precipitados: secado; calcinación; eliminación de agua; conversión a otro tipo de pesada; factor gravimétrico.

Gravimetría de sulfato de bario: condiciones de precipitación; errores en la determinación de bario y/o sulfato; tratamiento térmico; extensión al caso de sulfato de plomo.

Gravimetría de óxidos hidratados: casos del hidróxido de hierro y del hidróxido de aluminio; formación; dependencia de la solubilidad con el pH; eliminación de interferencias; tratamiento térmico.

Reactivos orgánicos en gravimetría: uso más frecuente; ventajas y desventajas; caso del imetilgloximato de níquel.

**Tema 3:** Metales de transición interna: propiedades generales.

Radioactividad: distintos tipos de desintegraciones radioactivas; notación; series radioactivas naturales; manipulación de radioisótopos en el laboratorio; aplicaciones de los radioisótopos.

**Tema 4:** Equilibrio ácido-base: revisión de teorías de ácidos y bases; influencia del solvente; poder nivelador del agua; reguladores de pH; expresión del poder regulador ácido-base.

Curvas de titulación ácido-base: punto equivalente; punto final; indicadores; error de titulación; sustancias patrón en acidíalcalimetría y extensión a titulaciones en medios no acuosos.

**Tema 5:** Efecto del pH en el equilibrio de solubilidad: solubilidad de hidróxidos y sales en función del pH; precipitación a pH controlado; reguladores heterogéneos.

Volumetrías de precipitación: análisis de la curva de titulación para iones de igual y distinta carga; punto equivalente; punto final; indicadores; error de titulación;

sustancias patrón; argentimetría. Efecto de complejantes en el equilibrio de solubilidad: estudio analítico; representación gráfica; precipitación y disolución de compuestos en medios complejantes.

**Tema 6:** Equilibrio de formación de complejos: efecto del pH en la formación de complejos: estudio analítico y representación gráfica.

Curvas de titulación complejométricas: pto. equivalente y final; error de titulación; indicadores metalocrómicos; sustancias patrón en complejometría. Valoraciones con EDTA: aplicación a la determinación de dureza de aguas.

**Tema 7:** Equilibrio de óxido-reducción: influencia del pH sobre el equilibrio rédox; electrodos indicadores de pH.

Efecto de la formación de complejos en el equilibrio rédox.

Efecto de la formación de precipitados en el equilibrio rédox; electrodos de referencia.

Curvas de titulación rédox: punto inicial; punto equivalente; punto final; error de titulación; curvas asimétricas; indicadores. Aplicaciones: cerimetría; permanganimetría; etc.

**Tema 8:** Equilibrio de extracción: parámetros; procesos; métodos de extracción.

Efecto del pH y de la formación de complejos en el equilibrio de extracción: estudio analítico.

**Tema 9:** Análisis sistemático cuantitativo: distintos casos.

Análisis químico de un cemento portland: generalidades; esquema de análisis; gravimetrías de sílice y de metales precipitables por el amoníaco; dicromatimetría de Fe; permanganimetría de óxido de calcio.

Extención al análisis químico de aguas; suelos; aleaciones; etc.

**Tema 10:** Evaluación de errores en Química Analítica: medidores de precisión y exactitud; tratamiento y expresión de resultados.

**Tema 11:** Introducción a los métodos ópticos: naturaleza de la energía radiante; interacción con la materia; regiones espectrales; clasificación de los métodos ópticos.

Espectroscopía de absorción molecular: Ley de Beer y sus desviaciones. Instrumentación: componentes básicos: fuentes de energía radiante; elementos dispersantes; celdas; detectores. Colorímetros; fotómetros de filtro y espectrofotómetros.

Espectroscopía de absorción UV-VISIBLE: especies absorbentes; obtención de espectros; análisis cuali-cuantitativo.

**Tema 12:** Introducción al electroanálisis. Clasificación de los métodos electroanalíticos.

Conductimetría: medida de la conductancia; constante de la celda; efecto de la concentración sobre la conductividad; técnicas operativas; aplicaciones en titulaciones ácido-base y de precipitación.

Potenciometría: fundamentos; electrodo de referencia; electrodo indicador; electrodo de vidrio; aplicaciones en titulaciones ácido-base, de precipitación, etc... Técnicas operativas: titulaciones automáticas.

Electrogravimetría y Coulombimetría: introducción; fundamentos; estudio de las curvas intensidad vs. potencial; comparación con las técnicas volumétricas y gravimétricas

clásicas.

Métodos electrogravimétricos de análisis a intensidad y potencial controlado: condiciones experimentales; instrumentación; aplicaciones analíticas: distintos ejemplos. Métodos coulombimétricos de análisis: condiciones experimentales; instrumentación; distintos tipos de coulombimetrías; aplicaciones analíticas; ejemplos.

# TRABAJO PRACTICO N°1

## ANALISIS PRELIMINAR

### **1.- Introducción:**

El objeto del análisis cualitativo no es simplemente detectar los constituyentes de una mezcla dada, sino que también es un objetivo importante determinar aproximadamente las cantidades relativas de cada componente.

El análisis se divide en tres partes:

- a) Examen preliminar: incluye el examen previo mediante ensayos secos, la investigación de los productos volátiles con NaOH (para buscar amonio), y con ácido sulfúrico concentrado y diluido (para aniones).
- b) Búsqueda de cationes en solución.
- c) Búsqueda de aniones en solución.

La sustancia que va a ser analizada puede ser:

- A. Sólida y no-metálica.
- B. Un líquido (solución).
- C. Un metal o aleación.
- D. Una sustancia " insoluble ".

### **1.1 Análisis preliminar sobre muestras sólidas no-metálicas:**

Los siguientes ensayos se ejecutan sobre la muestra molida. Estos ensayos generalmente producen una gran cantidad de información y se efectúan rápidamente por lo que nunca deben omitirse.

#### **1.1.1 Calentamiento en tubo de ensayos:**

Coloque una pequeña cantidad (4-5mg)<sup>1</sup> de la muestra en un tubo de ensayos limpio y seco, de forma que no queden restos de la misma adheridos a las paredes del tubo. Caliéntelo cuidadosamente, el tubo debe sostenerse en forma casi horizontal. Se eleva gradualmente la temperatura y se anotan todos los cambios obtenidos.

#### **1.1.2 Coloración a la llama:**

Coloque una pequeña cantidad (3-4mg) de muestra en un vidrio de reloj y humedezca con HCl(c). Mediante una espátula limpia introduzca un poco de solución en la base de la llama no luminosa del mechero Bunsen. Otro método consiste en sumergir un alambre de platino<sup>2</sup> limpio en una porción de HCl contenida en un vidrio de reloj y luego en una porción de muestra hasta que adhiera suficiente cantidad como para efectuar el ensayo.

#### **1.1.3 Ensayo para iones amonio:**

Hierva un poco de la sustancia (0.1g) con solución de NaOH en un tubo grande, para evitar proyecciones<sup>3</sup>. La evolución del amoníaco es detectada por su acción sobre un

<sup>1</sup> Aproximadamente una punta de espátula pequeña

<sup>2</sup> Nunca utilice varillas de vidrio como soporte

<sup>3</sup> Los hidróxidos alcalinos son peligrosos para sus ojos. Mantenga la boca del tubo en dirección opuesta al observador



papel tornasol rojo o un papel de filtro embebido en nitrato mercurioso. Dicha señal indica la presencia de una sal de amonio.

#### **1.1.4 Solubilidad de la muestra:**

Se prueba la solubilidad de una pequeña cantidad de muestra (5-10mg) en los siguientes solventes (no altere el orden):

- a. agua
- b. ácido clorhídrico 1:10
- c. ácido clorhídrico concentrado
- d. ácido nítrico 1:10
- e. ácido nítrico concentrado
- f. agua regia

Primero realice el ensayo en frío y luego en caliente. Para corroborar que la sustancia se ha solubilizado, evapore unas gotas de la solución obtenida sobre un vidrio de reloj.

#### **1.1.5 Acción del ácido sulfúrico diluido:**

En un tubo de ensayos trate 0.1g de muestra con 2 ml de ácido sulfúrico 1 M y observe si tiene lugar reacción en frío. Caliente suavemente y vuelva a observar.

#### **1.1.6 Acción del ácido sulfúrico concentrado:**

Trate 0.1g de la muestra con 2ml del reactivo y caliente suavemente. Si se sospecha la presencia de cloratos o percloratos, se utiliza una cantidad menor de sustancia (0.02g), ya que la reacción es muy violenta en caliente. Si la sustancia reaccionó con ácido sulfúrico diluido, al utilizar el ácido concentrado puede resultar una reacción vigorosa y una rápida evolución de gases, que pueden estar acompañados de un rocío muy fino del ácido. En un caso como éste, lo mejor es agregar ácido diluido gota a gota sobre una porción de la muestra hasta que cese la reacción y agregar luego 2ml del concentrado.

### ***1.2 Análisis preliminar sobre muestras líquidas (muestras en solución):***

#### **1.2.1 Apariencia:**

Observe el color, olor, y cualquier propiedad física especial.

#### **1.2.2 pH**

Ensaye su reacción con un papel tornasol o con un papel indicador apropiado.

#### **1.2.3 Sólidos:**

Evapore un volumen determinado del líquido sobre baño de agua hasta secarlo; de vez en cuando huela cuidadosamente los vapores producidos. Si queda residuo sólido, examínelo como se describió en el punto (A). Si queda un líquido, evapore cuidadosamente sobre tela bajo campana y el residuo sólido se examina como se estableció anteriormente. Si hay carbonización, significa que contiene materia orgánica, y se la debe remover antes de ensayar los componentes inorgánicos en el análisis sistemático correspondiente.

#### **1.2.4 Realice los ensayos indicados en 1.1.2, 1.1.3, 1.1.4, 1.1.5, 1.1.6**

### **1.3 Análisis preliminar sobre muestras metálicas:**

El análisis de un metal o aleación se simplifica debido al hecho de que no se necesita buscar aniones. Muchas aleaciones contienen pequeñas cantidades de P, Si, C y S. La aleación o metal debe estar en forma de granallas, limaduras o virutas para su disolución.

#### **1.3.1 Ataque de la muestra:**

Se tratan aproximadamente 0.5g de muestra con 10ml de ácido nítrico 1+1 en una cápsula de porcelana bajo campana; se calienta suavemente hasta que cese la evolución de humos pardos y se evapore hasta casi sequedad. Se agregan 10ml de agua, se calienta y, si es necesario, se filtra. Pueden ocurrir los siguientes hechos:

- i) El metal o aleación se disuelven completamente. En este caso se puede continuar con el análisis cuali-cuantitativo.
- ii) La disolución no es completa. Si el residuo es negro, puede ser carbón, oro y/o platino. Ensaye el carbón calcinando sobre la tapa de un crisol; el carbón brilla y se quema. El oro y el platino se disuelven en agua regia. Si el residuo es blanco, puede contener  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , junto con trazas de Cu, Pb y Fe. Se puede analizar el residuo efectuando disgregación alcalina sulfurante.
- iii) El metal o aleación no son atacados, no hay disolución alguna. En este caso se tratan 0.5g de muestra con 20ml de agua regia (15ml de  $\text{HCl}(\text{c})$  y 5ml de  $\text{HNO}_3(\text{c})$ ) en cápsula de porcelana bajo campana. Cubra la cápsula con vidrio de reloj y caliente suavemente hasta que la aleación se haya disgregado completamente. El residuo, que puede contener  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{SiO}_2$  se someterá a una disgregación adecuada. Si la aleación resiste el ataque con agua regia, se debe fundir con NaOH en crisol de plata. A veces se reemplaza la fusión alcalina por el calentamiento, sobre baño de agua, con  $\text{HCl}(\text{c})$  y un 10-20% de su volumen de bromo.

### **1.4 Análisis preliminar sobre sustancias insolubles:**

Una sustancia que no se puede disolver con  $\text{HCl}(\text{c})$  y  $\text{HNO}_3(\text{c})$  o con agua regia, se denominará "insoluble". Se deben emplear, por lo tanto, métodos especiales para su disolución. El método elegido depende fundamentalmente de la naturaleza de la muestra.

La muestra insoluble se debe someter a los siguientes ensayos en el orden dado:

#### **1.4.1 Color y apariencia.**

#### **1.4.2 Calentamiento sobre alambre de platino a la llama reductora:**

Esto reducirá cualquier sulfato presente a sulfuro. Al humedecer con  $\text{HCl}(\text{d})$  el catión del sulfuro formará cloruro que por ser más volátil se podrá aplicar el ensayo a la llama.

Por ejemplo, se podrá apreciar así la presencia de bario o de una mezcla de bario y estroncio.

#### **1.4.3 Calentamiento con carbonato sódico y nitrato de potasio.**

#### **1.4.4 Calentamiento con solución de hidróxido de sodio.**

#### **1.4.5 Tratamiento con solución de sulfuro de amonio.**

### **1.5 Disgregación de la muestra:**

Los ensayos anteriormente descriptos sobre la muestra insoluble, o residuo insoluble, proveen una información valiosa sobre la composición de la misma.

Los tipos de disgregaciones más frecuentes se pueden agrupar en:

Disgregación alcalina (simple, oxidante, reductora, sulfurante).

Disgregación ácida.

Disgregación gaseosa

La disgregación alcalina simple se aplica a sales muy insolubles, del tipo silicato, fluoruro, sulfato, etc... y a algunos óxidos  $M_2O_3$ .

La disgregación alcalina oxidante se emplea con sustancias que contienen elementos como Cr, Mn, Mo, capaces de formar aniones por oxidación, mientras que la reductora se usa con aquellas sustancias capaces de dar metal por reducción.

La alcalina sulfurante se emplea con muestras que contengan elementos del subgrupo 2B de la segunda división de cationes ya que éstos forman tiosales.

La disgregación con ácidos fuertes se utiliza con muestras salinas de ácido más volátil que el ácido disgregante, en especial el HF para silicatos.

La disgregación con bisulfato se utiliza para óxidos metálicos con los que forman sulfatos solubles.

Para investigar elementos alcalinos en silicatos se emplea la disgregación de Lawrence-Smith, que consta de tratar la muestra con una mezcla de CaO y  $NH_4Cl$  7:1 respectivamente.

Según el estado físico del disgregante, variará la técnica operativa de disgregación. En el caso general de disgregantes sólidos, un procedimiento frecuente consiste en mezclar las proporciones convenientes lo más íntimamente posible. La técnica a emplear sería:

1- En un crisol apropiado, mezclar la muestra con el disgregante sólido o la mezcla de disgregantes (proporción disgregante y muestra, 5:1 respectivamente).

2- Calentar suavemente primero y enérgicamente luego, hasta fundir la masa disgregante usando mechero Mecker sobre tela de amianto.

3- Mantener fundida la masa durante 15 minutos aproximadamente.

4- Dejar enfriar y tomar con agua o agua acidulada, según corresponda. Deshacer la pastilla con una varilla.

5- Centrifugar.

6- Investigar los iones sobre el líquido sobrenadante.

En el caso de una disgregación con ácidos, por ejemplo con  $H_2SO_4$  y HF, la técnica será:

1- En un crisol de platino, colocar aproximadamente 50mg de silicato en forma de polvo fino o vidrio molido.

2- Agregar 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado y mezclar con alambre de platino.

3- Agregar 1ml de HF y evaporar en baño de agua a ebullición.

4- Agregar nuevamente HF y evaporar en baño de arena hasta la aparición de humos blancos de anhídrido sulfúrico ( trióxido de azufre ).

5- Dejar enfriar. Pasar el contenido del crisol a un tubo de ensayos enjuagado con agua destilada (aproximadamente 5ml).

6- Sobre la solución realizar el análisis de los iones correspondientes

## **1.6 Análisis cuantitativo. Preparación de la muestra:**

En los métodos de análisis que se llevan a cabo por vía húmeda el primer paso a realizar es obtener una solución adecuada. Esto no debe producir pérdida del material a analizar ni debe introducir grandes cantidades de sustancias que luego sean difíciles de eliminar, que puedan introducir contaminantes o interfieran o compliquen el análisis.

Se acostumbra a emplear ácidos minerales para disolver numerosas muestras, ya que su exceso puede volatilizarse con facilidad.

Los ácidos que no presentan carácter oxidante ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{d})$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4(\text{d})$ ), suelen utilizarse para disolver sales y óxidos.

Con estos ácidos, un metal sólo puede disolverse si se le oxida a sus iones, con la correspondiente liberación de  $\text{H}_2(\text{g})$ . La solubilidad de los metales en los ácidos no oxidantes puede predecirse basándose en los potenciales de reducción: el  $E_{\text{red}}$  de la cupla  $\text{Me}^+/\text{Me}$  debe ser más negativo que el correspondiente a la cupla  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Sin embargo, aunque los potenciales sean favorables a la disolución (termodinámicamente), muchas veces ésta no se observa debido a que el proceso es muy lento (cinéticamente desfavorable), o a que el metal se recubre de una capa de óxido que impide el ataque del ácido (pasividad).

En el caso de ácidos oxidantes, el anión del ácido se ve involucrado en la reacción. En el caso del ácido nítrico, el potencial de la cupla nitrato/óxido nítrico es el que permite estimar qué metales se disolverán. El ácido nítrico reacciona con algunos metales ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ) produciendo ácidos débiles u óxidos insolubles; sin embargo, este residuo puede separarse y disolverse adecuadamente.

Utilizando ácidos, bases y sustancias que sean oxidantes o reductoras, en general es posible atacar la gran mayoría de los problemas. Pero a veces la extensión del ataque, o el tiempo que se requiere, hace preferible utilizar métodos más drásticos como las disgregaciones por fusión.

Cuando se debe destruir materia orgánica como paso previo a la determinación de metales, la elección del método dependerá de:

La naturaleza de la muestra y de los constituyentes inorgánicos.

Del metal a analizar y del método que se utilice para ello.

Existen dos formas de destruir la materia orgánica:

- a) Por vía seca.
- b) Por vía húmeda.

### **1.6.1 a) Destrucción de materia orgánica por vía seca:**

El uso de un crisol o cápsula y de una llama es el método más sencillo que existe para destruir materia orgánica. En general la muestra primero se seca para evitar proyecciones y luego se quema en el crisol, controlando la temperatura y evitando que se incendie, hasta que se elimine el carbón. Si se dispone de mufla, el proceso suele realizarse entre  $500^\circ$  y  $550^\circ\text{C}$ .

Esta técnica posee la ventaja de requerir poca atención del operador y de minimizar el riesgo de contaminación de la muestra, pero suele ser poco recomendable en el análisis de trazas de elementos, dado el peligro de que se produzca pérdida de los mismos por volatilización.

Los metales que sufren pérdidas considerables por volatilización son  $\text{As}$  y  $\text{Hg}$ , y en menor grado  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  y  $\text{Pb}$ ; la magnitud de las pérdidas depende

considerablemente de la composición de la muestra. Otra desventaja es que a veces es muy difícil lograr la eliminación total de carbón. Se debe tener en cuenta que en muestras que contengan aluminio, silicatos, etc... se obtienen residuos insolubles que luego deben ser disgregados.

### **1.6.2 b) Destrucción de materia orgánica por vía húmeda:**

Estos métodos suelen preferirse cuando se desea analizar algún elemento que se encuentre a nivel trazas, pues el ataque, que es más rápido que en el caso anterior, no requiere temperaturas tan elevadas y las condiciones pueden controlarse para disminuir el riesgo de pérdida por volatilización. En el caso de muestras que contengan silicatos, Al, etc, no se formarán residuos insolubles. Sin embargo la contaminación puede ser importante. Es imprescindible utilizar reactivos de muy alta pureza ya que la cantidad de ácido que se agrega es muy superior a la de muestra. Siempre se debe trabajar con el correspondiente blanco de reactivos.

Este tipo de ataques se suelen realizar en balones Kjeldahl, produciéndose un reflujo parcial de los ácidos calientes. Se puede utilizar ácido sulfúrico o nítrico, sin embargo es más aconsejable el uso combinado de ambos, pues el sulfúrico, por no ser un oxidante poderoso, demanda tiempos largos y el nítrico tiende a evaporarse antes de lograr la oxidación completa de la muestra.

Las mezclas más utilizadas son  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ . También se puede combinar el uso de ácidos con oxidantes fuertes:  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  30% o  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ . No existe una "receta" que sea válida para todo tipo de muestras. Por ejemplo, se pueden encontrar los métodos más utilizados reunidos en Analytical Methods Committee, Analyst, 85, 643, 1960, "Methods for the Destruction of Organic Matter".

A continuación se describe una técnica aplicable a sustancias poco reactivas:

- 1- Pesar 5g de muestra en un Kjeldahl de 100ml.
- 2- Agregar 10ml de  $\text{HNO}_3$  (1+2). Calentar hasta que cese la reacción violenta. Enfriar.
- 3- Agregar gota a gota unos 20ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (c). El agregado de ácido demandará unos 5-10 minutos, para evitar que la mezcla se caliente demasiado.
- 4- Calentar hasta que la mezcla comience a carbonizar.
- 5- Agregar  $\text{HNO}_3$ (c) en porciones de 1-2ml, calentando cada vez hasta que comience la carbonización. Repetir las veces que sea necesario hasta que no se observe carbonización calentando por 5-10 minutos.
- 6- Una vez completa la oxidación, enfriar, agregar agua destilada y hervir hasta humos densos.

## **2.- Parte Experimental**

Realizar los ensayos preliminares y disolución de muestra sólida no metálica provista por el personal docente.

### **Bibliografía:**

- Sandell, E.B. , "Colorimetric Determination of Traces of Metals"
- Kolthoff & Sandell, "Treatise on Analytical Chemistry"
- Burriel, "Química Analítica Cualitativa"
- Vogel, "Química Analítica Cualitativa"

### **Cuestionario:**

1) Cuando trata una muestra sólida y caliente, se puede dar lugar a la formación de ciertos gases como oxígeno, sulfhídrico, clorhídrico, etc... Dé ejemplos de su procedencia.

2) Al disolver una muestra sólida con HCl pueden desprenderse gases o bien dar lugar a la formación de un nuevo precipitado. Qué sales pueden originar una de estas señales ?

3) ¿Qué es el agua regia ? ¿Cómo actúa sobre el HgS y sobre el Pt ? Dé las ecuaciones completas. ¿Qué tipo de sustancias son solubles en agua regia ?

4) ¿Qué tipo de disgregantes conoce ? Para qué sustancias se utilizan ? ¿Qué crisoles se emplean en cada caso ?

5) ¿Cómo disolvería los siguientes compuestos?:

- a)  $Al_2O_3$
- b) Haluros de Ag
- c)  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
- d)  $Cr_2O_3$
- e)  $Cr_2O_3 \cdot FeO$
- f)  $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$
- g)  $MgCO_3$
- h)  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$
- i)  $Ca_3(PO_4)_2$
- j)  $CaF_2$
- k)  $SnO_2$

Indique en qué recipientes operaría en cada caso; escriba las ecuaciones correspondientes.

6) Describa el método de Lawrence-Smith. Explique en qué casos es útil su empleo. Aplique el método a la disgregación de un vidrio con las ecuaciones completas.

7) Indique, en el método de Berzelius - disgregación con HF y  $H_2SO_4$ .- ¿Por qué agrega cada reactivo? Escriba las ecuaciones que tienen lugar en la disgregación.

8) Contesté en forma breve y justifique su respuesta:

- a) Qué precauciones deben tenerse cuando se usa material de Pt ?
- b) Para qué tipo de muestra a disgregar y para qué disgregantes se utiliza dicho material ?
- c) En qué casos no debe utilizarse ?
- d) Cómo limpia el material de Pt ?

# TRABAJO PRACTICO N°2

## CALIBRACIÓN DE MATERIAL

### ***Al finalizar esta práctica uno debería ser capaz de:***

- Comprender el concepto de calibración, y su importancia en el trabajo experimental en química.
- Adquirir destrezas básicas relacionadas con la calibración del material de trabajo del laboratorio
- Manejar fluidamente las técnicas estadísticas de rutina ligadas a la calibración.
- Idem para la comparación entre magnitudes provenientes de mediciones experimentales.

### ***1.- Pesado de material.***

Para poder cumplir con los objetivos de esta sección es preciso manejar una serie de conceptos teóricos y prácticos que serán discutidos previamente con los docentes. Asegúrese que antes de realizar las mediciones experimentales usted sea capaz de :

- 1) Entender el concepto de **calibración**
- 2) Definir **precisión y exactitud** y entender la diferencia entre ambos conceptos
- 3) Conocer los cuidados mínimos que requiere el trabajo con una balanza analítica.
- 4) Conocer la rutina de trabajo para realizar la pesada correcta de objetos.

### ***1.1 Parte experimental***

#### **1.1.1 Medición**

- 1- Identifique la balanza con la que realizará la pesada de acuerdo con el número que ésta tiene asignado.
- 2- Elija alguno de los objetos que serán pesados.
- 3- Anote los valores que resulten de 10 pesadas sucesivas (retirando y volviendo a colocar el objeto en el platillo de la balanza en cada caso)
- 4- Elija otra balanza, identifíquela y realice la misma operación.

#### **1.1.2 Análisis de datos**

Caracterice la población de datos provenientes de cada experiencia mediante los estimadores estadísticos que considere apropiados. Justifique su elección.

Compare las poblaciones de datos provenientes de cada experiencia y determine si difieren entre sí para un dado nivel de confianza. Compare con los datos que han obtenido sus compañeros.

### ***2.-Material Volumétrico.***

En esta sección se deberán manejar una serie de conceptos teóricos y prácticos previos, para lo que se realizará una discusión previa con los docentes. Preste mucha atención y participe activamente en la charla. Asegúrese que antes de realizar las mediciones experimentales usted sea capaz de:

- Entender la importancia de la calibración del material de vidrio en el laboratorio
- Reconocer la diferencia entre los distintos tipos de material de vidrio
- Conocer los cuidados que requiere el uso de cada tipo de material.
- Manejar adecuadamente las técnicas de carga y descarga de cada uno de los materiales seleccionados. (Practique varias veces antes de realizar las medidas)

## **2.1 Parte experimental**

Se trabajará en grupos de acuerdo con las indicaciones del docente.

### **2.1.1 Material necesario**

Cada grupo realizará la calibración del material que sigue:

- Probeta de 25 mL
- Pipeta Graduada de 10 mL
- Pipeta aforada de 10,00 mL

### **2.1.2 Procedimiento**

La calibración se realizará por grupos los que utilizarán una balanza (que identificará por el número), para pesar los volúmenes de descarga de cada uno de los materiales. Este volumen de descarga será siempre de 10 ml. Para cada elemento a calibrar se repetirá la medida de la descarga por lo menos cinco veces, sin cambiar el operador. Esta misma operación deberá ser repetida luego por otro operador. De esta manera, al finalizar la parte experimental, cada elemento a calibrar contará con, por lo menos, 10 datos (dos grupos de cinco datos cada uno).

### **2.1.3 Análisis de los datos**

Evaluar la exactitud y la precisión del volumen nominal de cada uno de los elementos calibrados. Determinar si es preciso aplicar un factor de corrección sobre dicho volumen nominal.

Determinar si existen diferencias significativas entre los valores medidos por dos operadores diferentes utilizando el mismo elemento.

Determinar si existen diferencias significativas entre los volúmenes descargados por elementos del mismo tipo (por ej. pipeta aforada) pero correspondientes a grupos diferentes..

Determinar si existen diferencias significativas entre los volúmenes descargados por material volumétrico de diferente tipo e idéntico volumen nominal (por ej, pipeta graduada y pipeta aforada de 10,00 ml)

Discuta la precisión y exactitud del volumen nominal para cada uno de los materiales empleados. Analice como afectará a las medidas que realice.

Evalúe la necesidad de utilizar uno u otro en función de la técnica a utilizar (por ej., medición del volumen de muestra, adición de reactivo en exceso, etc.)



# TRABAJO PRACTICO N°3

## VOLUMETRIA ACIDO-BASE

### **Objetivos:**

Estudiar equilibrios ácido base en sistemas complejos, vinculando las curvas de distribución de especies con la curva de titulación.

Comparar curvas de titulación de distintos pares ácido base en término de las zonas de regulación que se forman en cada caso.

Analizar los criterios de selección de indicadores ácido base en una titulación.

Preparar y valorar (utilizando un patrón primario) una solución de hidróxido de sodio.

Realizar el análisis volumétrico de una muestra de ácido con indicador de punto final.

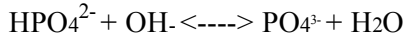
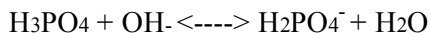
### **1.- Principios**

Los ácidos son sustancias que al disolverse en agua se disocian para dar iones hidroxonio.

Los ácidos polipróticos se ionizan por etapas. Cada etapa del proceso de disociación tiene su propia constante. Para el caso del ortofosfórico se tendrán tres constantes de disociación:  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ .

La titulación de un ácido poliprótico con una solución valorada de un álcali implica una reacción de neutralización en donde iones hidroxonio e hidroxilo se combinan para dar agua. Para comprender el mecanismo de esta neutralización debe estudiarse la variación de la concentración del ión hidroxonio durante la titulación. El pH y su variación en las proximidades de los puntos de equivalencia son importantes para elegir el indicador que reduzca a un mínimo el error de titulación. Al representar el pH como ordenadas en función de los ml de álcali agregados como abcisas se tiene la curva de titulación que se puede obtener experimentalmente por determinación (en general potencio-métricamente) del pH en cada punto, o bien a través de cálculos teóricos supuesto conocidos los valores de constante de disociación, volumen de ácido y concentraciones de titulante y titulado.

#### **1.1 Reacciones involucradas**



#### **1.2 Procedimiento:**

##### **1.2.1 Valoración de una solución de NaOH 0.1M**

1- Pese dos porciones de unos 150 mg con aproximación al décimo de mg de biftalato de potasio (patrón primario) en erlenmeyers de 125 ó 250 ml limpios y secos.

2- Disuelva cada porción de biftalato de potasio en unos 20 ml de agua destilada.

Agregue 2 gotas de fenolftaleína al 0.1%.

3- Enjuague una bureta de 10 ml con pequeñas porciones de NaOH 0.1M.

- 4- Llene la bureta con NaOH y enrrese cuidando que no queden burbujas.
- 5- Titule el biftalato y calcule el factor de normalidad del NaOH. Si los resultados de ambas titulaciones difieren en más del 1%, debe repetir hasta obtener concordancia.

### **1.2.2 Valoración volumétrica de una muestra**

- 1- Coloque 10.00ml de la muestra en un erlenmeyer de 125 ó 250ml. Agregue 4 gotas de fenolftaleína 0.1% en etanol.
- 2- Titule con el NaOH valorado hasta viraje del indicador.
- 3- Valore hasta obtener dos titulaciones que concuerden al 1%.
- 4- Exprese el resultado de la muestra en molaridad de  $H_3PO_4$ .

### **1.2.3 Otros métodos de valoración:**

La volumetría ácido-base (ya sea en agua como en el caso del TP o en medios no acuosos) es el método más apropiado para la valoración de cualquier ácido o álcali en alta concentración (en general superior a 0.001M ). La detección del punto final puede ser utilizando indicadores ácido-base como en el TP o bien potenciométrica o conductimétricamente tal como se verá a lo largo del presente curso.

### ***Bibliografía:***

- Kolthoff et al. "Análisis Químico Cuantitativo"
- Vogel: "Química Analítica Cuantitativa"
- Butler: "Ionic Equilibrium"
- Daniel C. Harris, Quantitative Chemical Analysis

# TRABAJO PRACTICO N°4

## POTENCIOMETRÍA ÁCIDO BASE

### **Objetivos**

Valoración potenciométrica de un ácido poliprótico y una mezcla de ácidos. Cálculo de la concentración de cada una de las especies presentes. Estimación de los valores de las constantes de un ácido poliprótico. Comparación de distintos métodos para la determinación del punto final de una titulación ácido base: indicación visual, punto final potenciométrico (primera y segunda derivada), punto final conductimétrico, etc. Evaluación crítica.

### **1.- Parte Experimental**

#### **1.1 Instrumental:**

- pHmetro equipado con un electrodo de vidrio y un electrodo de calomel (alternativamente se podrá utilizar un electrodo combinado que incluye a los dos anteriores)<sup>4</sup>.
- Agitador magnético.

#### **1.2 Reactivos:**

- Solución de NaOH 0,1 N de título conocido.
- Soluciones reguladoras de pH conocido.

#### **1.3 Procedimiento:**

##### **1.3.1 Titulación potenciométrica.**

La muestra incógnita podrá consistir en un ácido (fuerte o débil) ó mezcla de ácidos. Encender el pHmetro y dejar estabilizar. Calibrar el equipo y enjuagar los electrodos con abundante agua destilada (piseta). Colocar 10,00 ml de la muestra en un vaso de precipitados de 150 ml y agregar agua hasta totalizar aproximadamente 50 ml. (tome nota de este volumen). Introducir la barrita del agitador magnético y los electrodos en el vaso de modo que estos no toquen ni las paredes de vaso ni el agitador. Iniciar la agitación y colocar la bureta con el NaOH 0,1N de modo que el pico de la misma quede próximo a la superficie de la solución. Registrar el pH inicial. Comenzar el agregado del álcali en porciones de 1,00 ml al principio registrando el pH luego de cada agregado. Disminuir gradualmente el volumen de los agregados a medida que se aproxime al punto de equivalencia, hasta llegar a incrementos de 0,1ml ó menores. La titulación se debe continuar hasta pH= 11 y se realizará por duplicado.

##### **1.3.2 Tratamiento de los resultados:**

Construya una tabla que le permita consignar cada uno de los siguientes parámetros: Número, volumen, pH,  $\Delta$ pH,  $\Delta$  vol., vol. + 1/2  $\Delta$  vol.,  $\Delta$ pH/  $\Delta$ vol y  $\Delta^2$  pH/ $\Delta$  vol<sup>2</sup>. Represente para cada muestra: pH vs. volumen,  $\Delta$ pH/  $\Delta$ vol vs. vol. +1/2  $\Delta$ vol,  $\Delta^2$  pH/  $\Delta$ vol<sup>2</sup> vs. volumen.

<sup>4</sup> Consulte al personal de la cátedra antes de poner en funcionamiento al pHmetro y/o sobre cómo manipular los electrodos

Calcular la concentración de la muestra determinando el punto de equivalencia a partir de cada gráfico. Calcule los valores de las constantes del ácido fosfórico y compárelos con

los datos que figuran en la literatura. Comente las ventajas y/o desventajas de cada método de observación del punto final.

## **Bibliografía**

- Bates. "Electrometric pH determinations".
- Lingane. "Electroanalytical chemistry"
- Butler. "Ionic equilibrium".
- Willard, Merritt, Dean y Seattle. "Análisis Instrumental".

## **Cuestionario**

- 1) Indique con ejemplos los diferentes tipos de pilas que conozca.
- 2) Indique la diferencia entre potencial estándar y potencial formal.
- 3) Dadas dos reacciones posibles, cuál es la que ocurrirá primero en el ánodo y/o en el cátodo (independientemente de factores cinéticos). Haga el diagrama  $i$  vs.  $V$  de ambas reacciones e indique cuál es la más probable.
- 4) ¿Cómo puede influir la cinética de una reacción la realización de la misma?
- 5) Indique cuál es la zona de estabilidad del agua, cómo influye ésta en la posibilidad de preparar soluciones de reactivos como  $\text{Ag (II)}$ ,  $\text{Co (III)}$ , etc?
- 6) Explique en forma clara cómo inferir información sobre concentraciones relativas de soluciones, en base a medidas de fem. de pilas.
- 7) Haga un diagrama completo de un aparato para medir la fem de una pila.
- 8) ¿Qué diferencia existe entre un potenciómetro y un voltímetro electrónico?
- 9) ¿Qué uso tienen en potenciometría los instrumentos citados en 8)?
- 10) Explique que es un electrodo indicador y uno de referencia.
- 11) Escriba las reacciones correspondientes a los electrodos de:  $\text{Ag/AgCl}$  y calomel.
- 12) ¿En caso de tener que realizar una valoración potenciométrica de haluros, qué modificación del electrolito del electrodo de referencia realizaría?
- 13) ¿Cuál es la función del puente salino?, ¿cómo se lo construye?, ¿cuáles son los electrolitos más adecuados para tal fin?
- 14) Explique en qué casos se utiliza una lámina de Pt como electrodo indicador. ¿Cómo influye una solución concentrada de haluro sobre el mismo?
- 15) Escriba las reacciones correspondientes a los electrodos de: hidrógeno, quinhidrona y antimonio. Indique los usos, ventajas y/o desventajas de cada uno de ellos.
- 16) Explique en forma detallada el funcionamiento del electrodo de vidrio selectivo a protón. ¿Cómo influye la composición del vidrio en la magnitud del error alcalino?. ¿Qué es el error ácido?.
- 17) ¿Qué es un electrodo combinado? Haga un diagrama.
- 18) ¿Por qué no se puede utilizar un potenciómetro para determinar el pH con un electrodo de vidrio?. Justifique la respuesta. Datos: Resistencia del electrodo de vidrio:  $8\text{G}\Omega$ ; resistencia de la celda:  $200\ \Omega$  (incluye electrodo de referencia); resistencia del potenciómetro:  $10\text{K}\Omega$ ; sensibilidad del galvanómetro:  $0,01\mu\text{A}$ .

- 19) ¿Por qué se puede utilizar un potenciómetro para medir el pH de una solución cuando se usan electrodos de hidrógeno, quinhidrona o antimonio?
- 20) Compare los errores relativos entre una determinación de HCl 1M a partir de la lectura de pH con un pHmetro cuya escala permite apreciar hasta 0,1 unidades de pH, con los de una volumetría convencional. Efectúe el mismo cálculo para una solución de HCl  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M.
- 21) Explique claramente el fundamento de una titulación potenciométrica. Dé ejemplos de electrodos indicadores y de referencia para sistemas: ácidobase, redox, precipitación y complejos.
- 22) Explique cómo funciona el sistema Hg/EDTA como indicador potenciométrico. Diferentes casos. Dé otros ejemplos de indicación potenciométrica.
- 23) Explique en qué consisten las técnicas de determinación del punto final a igual composición y a fem final prefijada.
- 24) ¿De qué factores depende la obtención de un punto final con error mínimo? Discuta.

# TRABAJO PRACTICO N°5

## CONDUCTIMETRÍA

### **Objetivos:**

Ilustrar acerca de los principios de las titulaciones conductimétricas y sus aplicaciones.

Observar la forma de las diferentes curvas de titulación de ácidos, bases, mezcla de ácidos y base, etc. de distintos valores de constante de disociación. Evaluar la constante de disociación del ácido acético. Revalorar las muestras utilizadas en los prácticos de acidícalcalimetría y potenciometría, utilizando punto final conductimétrico. Comparar críticamente los resultados obtenidos.

### **1.- Parte Experimental**

#### **1.1 Instrumental:**

- Conductímetro
- Agitador magnético

#### **1.2 Reactivos:**

- Muestra incógnita ácida
- Solución valorada de NaOH 0,1 N

#### **1.3 Procedimiento:**

##### **1.3.1 Valoración conductimétrica de muestras de ácido.**

Encender el instrumento y dejar estabilizar durante algunos minutos. Medir 10,00 ml de la muestra y transferirlos a un vaso de precipitados de 250 ml y diluir con 150 ml de agua destilada. Colocar el vaso sobre el agitador magnético e introducir la celda de conductividad hasta que esté cubierta por la solución, regular la agitación para evitar la formación de turbulencia. Registrar la conductancia inicial. Titular con la solución de NaOH 0,1 N efectuando agregados de 0,2 ml durante los cinco primeros mililitros, y continuar con agregado de 0,5 ml hasta completar 20 ml. Registrar los valores de conductancia luego de cada agregado.

#### **1.4 Tratamiento de los resultados:**

Representar los valores de conductancia vs. volumen agregado y trazar líneas rectas a través de los puntos obtenidos, dando poco peso a aquellos cercanos al punto de equivalencia. (por qué?, no es lo mismo que decíamos en el práctico de potenciometría).

Determinar el punto final prolongando las rectas hasta que se corten. Calcular la concentración en gramos del ácido/100 ml de muestra. Para el caso de la titulación de ácido acético, evaluar la constante de disociación. Los datos necesarios son: la concentración de ácido acético antes de comenzar la titulación, la conductancia en ese punto, y la conductancia que tendría dicha solución si el ácido estuviera completamente disociado. (cómo lo calcula?).

### **Cuestionario:**

- 1) Defina conductancia, conductancia equivalente, y conductancia específica. Unidades, Cómo varían con la concentración?
- 2) Explique el efecto electroforético y de relajación.
- 3) ¿Qué es el número de transporte de un ión?
- 4) ¿Cómo es una celda conductimétrica? Qué parámetro/ s la caracterizan?
- 5) ¿Por qué se usan electrodos de platino platinado en las celdas?
- 6) Describa el instrumento empleado para medir la conductancia de la muestra indicando: qué tipo de corriente pasa a través de la celda y por qué y qué formas de detección del cero de corriente conoce. Deduzca la ecuación que deben cumplir las impedancias en un puente de corriente alterna.
- 7) ¿En qué se basan las titulaciones conductimétricas y qué tipos conoce? Mencione las ventajas y desventajas de las mismas respecto de las determinaciones conductimétricas directas.
- 8) ¿Qué precauciones se deben tomar al efectuar una titulación conductimétrica? Es necesario efectuar correcciones de los valores obtenidos? Cuál es el efecto de la temperatura?
- 9) Es posible efectuar una titulación conductimétrica de HCl con  $\text{AgNO}_3$ ? Justifique su respuesta y generalícela para las titulaciones de precipitación.
- 10) ¿Cómo sería la forma de la curva de titulación conductimétrica de la mezcla  $\text{NaOH} + \text{NH}_3$  con HCl?

### **Bibliografía**

- Delahay. "Análisis Instrumental"
- Meites. "Advanced Analytical Chemistry"
- Lingane. "Electroanalytical Chemistry".

# TRABAJO PRACTICO N°6

## PRECIPITACIÓN

### **1.- Tipos de precipitación**

#### **1.1 Precipitación de sulfato de bario en caliente**

- 1- Agregar en un vaso de precipitados de 100ml, 15ml de agua destilada, 2-3 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) y 0.1ml de HCl (c). Llevar a ebullición.
- 2- Agregar 10 gotas de solución de azul de metileno 0.1% en HCl 6M.
- 3- Agregar 3ml de solución de  $\text{BaCl}_2$  1M, calentada a ebullición, gota a gota y agitando con varilla. Luego hervir durante 2 minutos y dejar en digestión, con mechero Bunsen sobre tela, cinco minutos a  $80^\circ\text{C}$ .
- 4- Compruebe si la precipitación ha sido completa vertiendo sobre la superficie del líquido límpido 2 gotas de solución de  $\text{BaCl}_2$  1M. Si se observa enturbiamiento debe repetirse la etapa 3.
- 5- Se filtra por papel S&S banda azul ó W42, armando un embudo de modo tal que el vástago quede cargado con la columna de agua mediante un buen ajuste del papel en la parte superior del mismo. Filtre primero el líquido claro sobrenadante dirigiéndolo con una varilla de vidrio.
- 6- Se lava con porciones de 2-3ml de agua destilada caliente con las que se pasa el precipitado al papel de filtro.
- 7- El precipitado que quede en el vaso adherido a las paredes, se separa con una varilla con uno de sus extremos recubierto con un trozo de goma.
- 8- Se sigue lavando con ayuda de una piseta con agua destilada caliente, ensayando la ausencia de cloruro en el líquido de lavado no antes del tercer lavado. Para ello se recogen 0.5ml de líquido de lavado y se agrega una gota de  $\text{AgNO}_3$  0.05M y una gota de  $\text{HNO}_3$  7M.
- 9- Observar el precipitado y guardar para comparar.

#### **1.2 Precipitación de sulfato de bario en frío**

- 1- Agregar en un vaso de precipitados de 100ml, 15ml de agua destilada, 2-3 gotas de sulfúrico concentrado, 0.1ml de clorhídrico concentrado y 10 gotas de azul de metileno al 0.1% en HCl 6M. Agregar 3ml de  $\text{BaCl}_2$  1M, de una vez y en frío.
- 2- Agregar 3ml de  $\text{BaCl}_2$  1M, de una vez y en frío.
- 3- Repetir las etapas 5-9 de la experiencia anterior.

#### **1.3 Precipitación de hidróxido de aluminio**

- 1- Agregue a un vaso de precipitados de 100ml, 15ml de agua destilada, 1ml de solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de 10mg Al(III)/ml, 0.25ml de solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4M y 10 gotas de azul de metileno al 0.1% en HCl 6M.
- 2- Lleve a ebullición y agregue gota a gota amoníaco concentrado hasta que se perciba su olor en los vapores desprendidos.
- 3- Mantenga a ebullición dos minutos más y filtre en caliente empleando papel de filtro S&S banda negra o W41. Trate de mantener el filtro lleno de líquido.



- 4- Lave el precipitado con fracciones de solución caliente de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M, previamente neutralizado con solución de amoníaco.
- 5- Observe y anote el aspecto de este precipitado. Compárelo con los obtenidos en las experiencias anteriores.
- 6- Explique por qué adsorben distintas cantidades de azul de metileno.

## **2.- Propiedades de los precipitados:**

- 1- Prepare tres tubos de ensayo.
- 2- Agregue a cada uno, 2ml de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de 10mg de  $\text{Al}(\text{III})/\text{ml}$ .
- 3- Agregue al primer tubo amoníaco 7.5 M en frío, hasta precipitación total. Anote el número de gotas empleadas. Centrifugue y descarte el líquido sobrenadante.
- 4- Agregue  $\text{HCl}(\text{c})$  gota a gota, hasta disolución total. Registre el nro. de gotas requeridas.
- 5- Agregue al segundo tubo el mismo nro. de gotas de amoníaco que en la etapa 3. Caliente en baño de agua hirviente durante quince minutos, centrifugue y descarte el líquido sobrenadante.
- 6- Deje enfriar y disuelva con  $\text{HCl}$  6M hasta disolución total. Registre el número de gotas requeridas.
- 7- Repita con el tercer tubo la etapa 5 y deje hasta la clase siguiente
- 8- Repita la etapa 6.
- 9- Tabule los valores obtenidos e interprete los resultados.

## **3.- Determinación gravimétrica de sulfato:**

La técnica corresponde al caso de un sulfato de metal alcalino.

- 1- Colocar en un vaso de precipitados de 250ml, 10.00ml de muestra.
- 2- Agregar aproximadamente 80ml de agua destilada.
- 3- Agregar 0.5ml de  $\text{HCl}(\text{c})$  por cada 100ml de solución.
- 4- Calentar a ebullición y agregar rápidamente 60ml de una solución de  $\text{BaCl}_2$  0.05M previamente calentada a ebullición.
- 5- Cubrir con un vidrio de reloj, hervir suavemente durante unos cinco minutos. Dejar en digestión durante una hora a 70-80°C.
- 6- Se filtra armando un embudo con papel S&S banda azul o W42 de modo que quede el vástago cargado con la columna de agua por buen ajuste del papel en la parte superior del embudo. Se filtra primero el líquido claro sobrenadante dirigiéndolo con una varilla de vidrio.
- 7- Se lava con porciones de 2-3ml de agua destilada caliente con las que se pasa el precipitado al papel de filtro.
- 8- El precipitado que quede en el vaso adherido a las paredes, se separa con una varilla con uno de sus extremos recubierto con un trozo de goma.
- 9- Se sigue lavando con ayuda de una piseta provista de agua destilada caliente, ensayando la ausencia de cloruro en líquido de lavado después del sexto lavado. Para ello se recogen 0.5ml de líquido de lavado y se agrega una gota de  $\text{AgNO}_3$  0.05M y una gota de  $\text{HNO}_3$  7M.
- 10- Colocar el papel de filtro con el precipitado en un crisol de porcelana que ha sido llevado previamente a peso constante. Se considera que un crisol ha llegado a peso constante cuando dos pesadas sucesivas del mismo no difieren en más de 0.5mg.

- 11- Secar el crisol con el precipitado, calentando suavemente sobre tela metálica. Proseguir hasta carbonizar el papel.
- 12- Colocar el crisol sobre triángulo de arcilla. Calcinar hasta total eliminación del carbón. Se debe evitar que el papel carbonizado se incendie. En caso de ocurrir, tapar inmediatamente el crisol con un vidrio de reloj limpio y seco.
- 13- Dejar enfriar en desecador aproximadamente 20 minutos y pesar.
- 14- Repetir la calcinación y el paso 13 tantas veces como sea necesario hasta lograr constancia de peso.
- 15- La determinación debe hacerse por duplicado. En caso de no obtener resultados coincidentes (diferencia mayor del 1%) deberá optar por una de las determinaciones justificando razonablemente su decisión.
- 16- Informar la concentración de sulfato en la muestra. Expresar el resultado en  $\text{g SO}_4^{2-} / 100 \text{ ml}$  de muestra.

### **Cuestionario:**

- 1) ¿De qué modo pueden separarse las fases en una precipitación?
- 2) ¿Qué tipo de precipitados conoce? Ejemplifique.
- 3) ¿Qué propiedades posee un precipitado en función de su estado de agregación?
- 4) ¿Qué es un coloide? Cómo se clasifican? Dé tres ejemplos en que las propiedades de los coloides son aprovechadas con fines analíticos, y tres ejemplos en los que se demuestre cómo influyen negativamente
- 5) ¿Por qué al filtrar el hidróxido de aluminio se recomienda mantener lleno el filtro?
- 6) ¿Cómo lavaría un precipitado gelatinoso y uno cristalino?
- 7) ¿Qué es preferible?: a) lavar un precipitado con n porciones de líquido  
b) lavarlo con una porción n veces mayor
- ¿Cómo se prueba?
- 8) ¿Qué establece la ecuación de Von Weirman y qué parámetros vincula?
- 9) ¿Por qué se emplea HCl para precipitar  $\text{BaSO}_4$ ?
- 10) ¿Cómo pueden clasificarse los distintos tipos de impurificación de un precipitado? Cómo purificaría un precipitado en función del tipo de impureza que contenga?
- 11) ¿En qué consiste el envejecimiento de un precipitado?
- 12) ¿En qué consiste la digestión de un precipitado y en qué casos no es recomendable?
- 13) ¿En qué consiste la precipitación en fase homogénea? Cuáles son sus ventajas y por qué las posee? Describa cuatro ejemplos con las ecuaciones correspondientes.
- 14) ¿Qué diferencia existe, desde el punto de vista analítico, entre un papel de filtro "cualitativo" y uno "cuantitativo" ?
- 15) Justifique la temperatura a la cual precipita el sulfato de bario?
- 16) Mencione algún reactivo que permita generar iones sulfato en fase homogénea.
- 17) ¿Cuáles son los aniones y cationes que pueden coprecipitar con el sulfato de bario?
- 18) ¿A qué temperatura conviene calcinar el sulfato de bario? Qué pasa si la temperatura es más alta? Y si es más baja?
- 19) ¿Qué sucede si se deja calcinar muy rápidamente el papel de filtro?
- 20) ¿Qué tipo de error se cometerá por la coprecipitación de ácido sulfúrico:  
a) al determinar bario  
b) al determinar sulfato  
Idem si coprecipita  $\text{BaCl}_2$ .

### ***Bibliografía:***

- Walton: Principles and Methods of Chemical Analysis.
- Laitinen & Harris: Chemical Analysis.
- Blaedel & Meloche: Elementary Quantitative Analysis.
- Kolthoff et al. Análisis Químico Cuantitativo.

# TRABAJO PRACTICO N°7

## VOLUMETRIA POR FORMACION DE PRECIPITADOS

### **Objetivos:**

Valorar cloruros en una muestra de agua artificial por volumetría por formación de precipitados. Ilustrar el uso de indicador de punto final por: a) aparición de precipitado coloreado, b) aparición de solución coloreada, c) adsorción del indicador en la superficie del precipitado.

### **1.- Principios:**

Las volumetrías por precipitación más importantes son aquellas que utilizan una solución valorada de  $\text{AgNO}_3$  (Argentimetría). La teoría de la argentimetría se aplica a numerosas reacciones de precipitación, en nuestro caso se aplicará a la valoración de cloruros. El ión  $\text{Ag}^+$  forma con los halogenuros, tiocianatos y cianuros precipitados amorfos poco aptos para la valoración gravimétrica. El análisis volumétrico conducirá a resultados satisfactorios seleccionando un indicador tal que dé la menor diferencia entre punto final y punto de equivalencia.

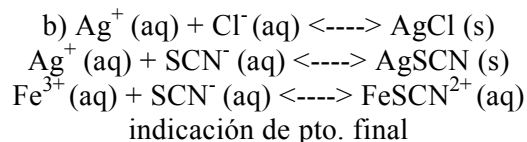
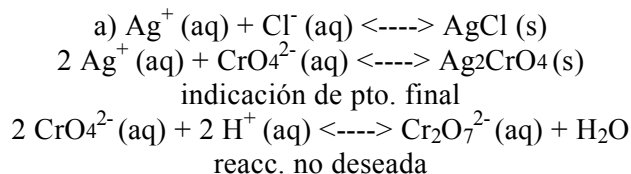
Existen diversos métodos para establecer el punto final de estas reacciones. Los más importantes son:

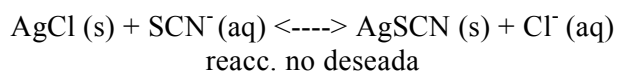
a) Formación de un precipitado coloreado: el método de Mohr para la valoración de soluciones incoloras de cloruros y bromuros realiza la titulación en medio neutro con solución valorada de nitrato de plata utilizando una pequeña cantidad de cromato de potasio como indicador de punto final.

b) Formación de un compuesto coloreado: el método de Volhard permite la valoración de cloruros, bromuros y ioduros en medio ácido por el agregado de un volumen conocido de solución valorada de  $\text{AgNO}_3$  y titulando por retorno el exceso con solución valorada de tiocianato. Se utilizan iones  $\text{Fe(III)}$  para la indicación del punto final.

c) Empleo de indicadores de adsorción: Fajans introdujo un nuevo tipo de indicadores para las titulaciones de precipitación. Su empleo se basa en que en el punto de equivalencia el indicador es adsorbido por el haluro de plata provocando un cambio de color en la superficie del mismo y no en la solución.

### **1.1 Reacciones involucradas:**





c)  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl (s)}$   
El AgCl adsorbe el indicador y se alcanza el punto final.

## **2.- Parte Experimental**

### **2.1 Método de Mohr:**

#### **2.1.1 Reactivos:**

- Carbonato de Calcio p.a.
- Solución de cromato de potasio 5%
- Solución de nitrato de plata 0.05N

#### **2.1.2 Procedimiento:**

Sobre la muestra diluída 1:10 se llevará a cabo la titulación por éste y el resto de los métodos.

Medir 25.00 ml de muestra diluída neutra o alcalina (por qué?) y colocar en erlenmeyer de 250ml. Agregar 1ml de solución de cromato de potasio y titular con la solución de nitrato de plata 0.05N hasta igualar el blanco (para preparar el blanco utilice 25ml de agua destilada en lugar de muestra y simule el precipitado de cloruro de plata con carbonato de calcio exento de cloruros).

### **2.2 Método de Fajans:**

#### **2.3.1 Reactivos:**

- Solución de diclorofluoresceína 0.1% en EtOH
- Solución de nitrato de plata 0.05N

#### **2.3.2 Procedimiento:**

Medir 25.00ml de muestra diluída, colocar en un erlenmeyer de 250ml, neutralizar y agregar agua hasta totalizar aproximadamente 100ml.  
Agregar nitrato de plata hasta casi alcanzar el punto final (según el dato de Mohr).  
Agregar 10 gotas de indicador y valorar hasta aparición de color rosado permanente sobre el precipitado.

### **2.4 Expresión de resultados:**

Calcular la concentración de cloruros en la muestra original con los datos obtenidos en cada una de las titulaciones. Expresar los resultados en gCl<sup>-</sup>/100ml muestra.

### **2.5 Otros métodos de valoración de cloruros:**

#### **2.5.1 Método de Volhard:**

##### **2.5.1.1 Reactivos:**

- Ácido nítrico p.a. ( $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ )
- Solución de nitrato de plata 0.05N
- Solución de sulfato férrico amónico (40%)
- Solución de tiocianato 0.05N
- Nitrobenceno

### **2.5.1.2 Procedimiento:**

Medir 25.00ml de muestra diluída, colocar en erlenmeyer de 250ml, neutralizar y agregar 1ml de ácido nítrico hasta alcanzar una concentración final del 2% aproximadamente.

Agregar solución de nitrato de plata 0.05N en cantidad suficiente para precipitar todo el cloruro y un exceso de unos pocos ml y anotar el volumen utilizado.

Agregar 1ml de solución de sulfato férrico amónico y 1ml de nitrobenceno (por qué?). Agitar fuertemente para coagular el precipitado. Titular con la solución de tiocianato 0.05N hasta débil tinte pardo rojizo.

### **2.5.2 Otros métodos**

Si bien la argentimetría es el método más utilizado para el análisis cuantitativo de cloruros como macro o mesocomponentes, se pueden utilizar varias técnicas para la detección del punto final de la titulación entre las que podemos mencionar la potenciometría tal como se verá en un práctico posterior.

Para los casos en que se quieran valorar microcantidades de cloruros se utilizan en general métodos espectrofotométricos.

### **Cuestionario:**

Las palabras que aparecen subrayadas en el texto son "clave" para la comprensión del práctico. Utilícelas para redactar su propio cuestionario.

### **Bibliografía:**

- Kolthoff, "Análisis Químico Cuantitativo", 4ta.ed., Ed. Nigar
- Skoog & West, "Introducción a la Química Analítica", Ed. Reverté
- Blaedel & Meloche, "Elementary Quantitative Analysis", Ed. Harper Int.
- Willard, Furman y Bricker, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Marín
- Butler, "Ionic Equilibrium"
- Daniel C.Harris, Quantitative Chemical Analysis

# TRABAJO PRACTICO N°8

## ABSORCIOMETRÍA

### **Objetivo:**

Introducir al alumno en los principios de la espectrofotometría y familiarizarlo con el manejo de un espectrofotómetro.

Ilustrar sobre el procedimiento para establecer cuándo una solución cumple con la ley de Beer.

Determinación espectrofotométrica de hierro

### **1.-Ley de Beer-Fundamentos**

La reacción entre el Fe(II) y la 1,10-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo es un excelente método para la cuantificación de hierro en bajas concentraciones. La absorptividad del complejo  $(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$  es de  $11.100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 508 nm. La intensidad del color es independiente del pH en el rango de 2 a 9. El complejo es muy estable y la intensidad del color no cambia en forma apreciable durante largos períodos, obedeciendo la Ley de Beer en un amplio rango de concentraciones.

El hierro debe estar en el estado de oxidación +2, por lo que es necesario el agregado de un agente reductor adecuado antes del desarrollo del color.

### **2 Parte experimental**

#### **2.1 Instrumental:**

- Espectrofotómetro
- Cubetas de vidrio compatibles con el espectrofotómetro en uso .

#### **2.2 Reactivos**

- Solución de 1,10-fenantrolina (preparada disolviendo 0,1 g de 1,10-fenantrolina monohidratada en 100 ml de agua destilada; calentando para disolverla, si es necesario)
- Solución de ácido ascórbico (preparada disolviendo 0,4 g de ácido ascórbico en 100 ml de agua destilada)
- Solución de acetato de sodio (preparada disolviendo 10 g de acetato de sodio en 100 ml de agua destilada)
- Solución de Fe(II) (preparada pesando 7,000 g de sulfato de amonio y hierro(II) para análisis, disolviéndolo en agua y transfiriéndolo a un matraz aforado de 1 l. Agregando luego 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y diluyendo la solución hasta el enrase con agua destilada)

#### **2.3 Procedimiento:**

Pipetee 1 y 10 ml de la solución patrón de Fe(II), transfiera el volumen a sendos matraces de 100 ml rotulándolos 1 y 2, respectivamente y complete hasta el enrase con agua destilada.

Pipetee 1, 2 y 5 ml de la solución 1 y 1, 2, 5 y 10 ml de la solución 2, transfiera el volumen a matraces de 100,0 ml. En otro matraz coloque aproximadamente 50 ml de agua destilada para que sirva de blanco y en otro coloque exactamente 50,00 ml de muestra. A cada uno de los matraces adicione 1 ml de la solución de ácido ascórbico, 10 ml de la solución de 1,10-fenantrolina y 8 ml de la solución de acetato de sodio. Luego complete el enrase de todos los matraces con agua destilada y deje en reposo durante 10 minutos.

Empleando el blanco como referencia y cualquiera de las soluciones patrón preparadas, mida la absorbancia a diferentes longitudes de onda en el intervalo de 400 a 600 nm.

Grafique los valores de absorbancia obtenidos vs. la longitud de onda para obtener el espectro de absorción del complejo formado. Seleccione la longitud de onda de trabajo

Mida la absorbancia a esta longitud de onda para todas las soluciones de trabajo

## 2.4 Tratamiento de Resultados

1- Grafique los valores de absorbancia obtenidos para cada una de las soluciones patrones preparadas

2- Aplique el modelo de regresión lineal basado en cuadrados mínimos a los datos experimentales obtenidos.

3- Examine el ámbito de linealidad de la curva de calibración obtenida mediante el análisis de los residuos. Defina el ámbito lineal de trabajo.

4- Calcule los valores de ordenada al origen y pendiente con sus correspondientes intervalos de confianza.

5- Calcule la sensibilidad del método

6- Calcule el límite de detección del método como tres veces la desviación estándar del blanco y como tres veces la desviación estándar de la ordenada al origen de la recta de calibrado.

7- Interpole el valor de absorbancia de la muestra en la curva de calibración obtenida y cuantifique la concentración de hierro expresando el resultado en mgFe/l de muestra con su correspondiente intervalo de confianza.

## Cuestionario:

1) ¿Qué intervalos de longitudes de onda corresponden en el espectro electromagnético a las regiones: a) UV lejano; b) UV cercano; c) visible; d) IR cercano; e) IR medio; f) IR lejano?

2) ¿Cuáles son las fuentes de radiación más comúnmente utilizadas en las espectrofotometrías: a) visible; b) UV; c) IR?

3) ¿Cuál es el principio de funcionamiento de un prisma? De qué material se construyen para las regiones UV, visible e IR?

4) Dibuje el esquema y explique el funcionamiento de una fotocélula de barrera, un fototubo y un fotomultiplicador. Dibuje los circuitos de cada uno de ellos. Compare sus ventajas y desventajas.

5) ¿Cuál es la diferencia entre un colorímetro y un espectrofotómetro?

6) ¿Qué es el ancho de banda efectivo y de qué depende?

7) ¿Cuál es la diferencia entre un equipo de doble y de simple haz?

8) Indique si es indistinto colocar la cubeta con muestra entre la fuente de excitación y el monocromador que a continuación del mismo. Justifique su respuesta.



- 9) ¿Qué diferencia existe entre un instrumento de lectura directa y uno de lectura por compensación? Utilice esquemas para ejemplificar.
- 10) Deduzca la ley de Beer y señale causas de desviaciones.
- 11) Una muestra de una solución de una sustancia dada que cumple la ley de Beer presenta un 80% de transmitancia cuando se la mide en una celda de 1,00 cm de paso óptico.
- a) Calcule el %T de una solución de la misma concentración cuando se la mide en una celda de 0,50 cm de paso.
- b) Calcule el %T de una solución de la misma sustancia del doble de concentración en una celda de 1,00 cm de paso.
- c) ¿Qué paso óptico debe tener la celda para que una solución del doble de concentración presente un 80% de transmitancia?
- d) Si la solución original tenía una concentración de 0,005 g/ml, ¿cuál es el valor de la absorbividad molar?
- e) ¿Cómo afecta a la sensibilidad de la técnica analítica la modificación del paso óptico?, ¿y de la absorbividad molar? Justifique.

### ***Bibliografía***

- Ewing. "Instrumental Methods of Chemical Analysis".
- Reilly and Sawyer. "Experiments for instrumental methods".
- Skoog & West. "Análisis Instrumental".
- Willard, Merrit, Dean & Seattle. "Análisis Instrumental".
- Meites & Thomas. "Advanced Analytical Chemistry".

# TRABAJO PRACTICO N°9

## PERFORMANCE ANALÍTICA

### **Objetivos**

- Definir y entender la importancia de los diferentes parámetros de mérito de unatécnica analítica en la performance de la misma.
- Analizar la relación entre señal analítica e información que trae incorporada.
- Utilizar dicha relación para la determinación de la concentración de un analito, evaluando el error involucrado.
- Calcular el límite de detección y la sensibilidad de una técnica analítica dada.
- Evaluar los efectos de interferencias multiplicativas y aditivas sobre la performance de la técnica y su influencia en el cálculo de la concentración.

### **1.- Conocimientos previos**

Los siguientes términos estadísticos se consideran adquiridos por el alumno: error aleatorio, error sistemático, exactitud, precisión, población, muestra, media de la población ( $\mu$ ), desviación estándar de la población ( $\sigma$ ), varianza de la población ( $\sigma^2$ ), media de la muestra ( $\bar{x}$ ), desviación estándar de la muestra ( $s$ ), varianza de la muestra ( $s^2$ ), distribución normal de error, ANOVA. Para vincular estos términos con el análisis químico se recomienda el libro de Miller y Miller, “Estadística para Química Analítica”

### **2.-Introducción**

Se entiende por “Performance Analítica” al conjunto de parámetros, o figuras de mérito, que definen la potencialidad y aplicabilidad de un método de análisis dado. Entre estos parámetros se encuentran el **límite de detección**, el **ámbito dinámico lineal**, la **sensibilidad**, la reproducibilidad, la **repetitividad**, la **frecuencia analítica**, la **especificidad**, el costo del análisis (consumo de reactivos, consumo de muestra, producción de residuos), entre otros.

Como profesionales químicos, sea cual fuere la rama de la especialización, es fundamental generar criterio para seleccionar la técnica correcta que nos lleve a la obtención de la mejor respuesta. Dicha elección se basa en la comparación de las figuras de mérito de cada método que más se ajusten a la **calidad del análisis** deseado. De esta forma, las figuras de mérito son la base para comparar entre los distintos métodos analíticos.

Si bien a través de los años se buscó generar **métodos absolutos** de análisis (la respuesta obtenida está directamente relacionada con la masa de analito presente, ejemplo gravimetrías, volumetrías, etc.), no existe prácticamente ningún método instrumental vigente que cumpla estas características, necesitando una etapa de *calibración* (conocimiento de la superficie de respuesta versus cantidad (masa o concentración) de analito. Esta etapa de calibración define varias de las figuras de mérito mencionadas.

## **2.1 Calibración**

Se entiende por calibración al conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre las señales producidas por un instrumento analítico y los correspondientes valores de concentración o masas del conjunto de patrones de calibrado.

### **2.1.1 Calidad de una Calibración**

La calidad de la determinación de una concentración no puede ser mejor que la calidad intrínseca de la calibración. Los factores que determinan la calidad de una calibración son:

#### **2.1.1.1 La precisión de las medidas:**

Esta cualidad es estimada a través de la **repetitividad** y la **reproducibilidad** de las medidas. La repetitividad se evalúa a través del cálculo de la desviación estándar relativa (RSD%) de la medida de los **patrones de calibrado**. En la práctica puede ocurrir que la repetitividad para los patrones sea más pequeña que para las muestras, por lo que será necesario preparar patrones similares a las muestras (simulación de matriz de muestra)) o agregar el analito a las mismas.

#### **2.1.1.2 Exactitud de los patrones.**

El valor de concentración o masa asignado a cada patrón trae aparejado un error relacionado con su preparación. Este error dependerá de la pureza de los reactivos y de que posean un peso fórmula perfectamente definido, y de las características del material de laboratorio (pipetas, matraces, etc.). Si los patrones son preparados cuidadosamente, este error en general resulta pequeño y puede ser despreciado frente al error en las medidas de las señales producidas por el instrumento.

#### **2.1.1.3 Validez de la calibración.**

Generalmente es el factor más importante. Cuando se calibra un instrumento se debe tener una razonable certeza de que éste responderá de igual manera a los patrones así como a las muestras, aunque éstas posean una **matriz** relativamente diferente. Si estas diferencias son muy grandes, pueden llegar a invalidar el proceso de calibración. Es necesario estar completamente seguro de que el calibrado es válido **antes** de utilizarlo para obtener el valor de concentración de muestras incógnita. En caso contrario pueden cometerse serios errores en la valoración.

### **2.1.2 Modelos de Calibración**

La forma de calibración más sencilla es la que utiliza un solo patrón. Este método no es en general la suficientemente robusto como para utilizarlo en un análisis cuantitativo pero sí para análisis semicuantitativos. Este modelo es útil sólo cuando el patrón es absolutamente confiable. Además, se supone que la señal cero del instrumento corresponde al cero de concentración de la especie que se quiere determinar. Entre el cero y el valor obtenido para el patrón se realiza una interpolación lineal, pero cálculos de concentración para muestras que generen señales mayores que la del patrón no son recomendables. El modelo correspondiente es:

**señal instrumental = constante x concentración**

$$y = m x \quad (1)$$

La constante  $m$  es llamada **sensibilidad** y corresponde a la constante de proporcionalidad entre la señal y la concentración. Esta proporcionalidad es útil para un restringido intervalo de valores. A valores muy bajos de concentración la señal es demasiado pequeña y está sujeta a una gran incertidumbre. A valores muy altos la proporcionalidad dada en la ecuación (1) puede dejar de ser válida. Este modelo es utilizado en muy pocos casos.

Si la respuesta a concentración cero de analito no es conocida de antemano, es necesaria una calibración con un mínimo de dos puntos. Para esta calibración se utiliza un modelo lineal con un término constante:

**señal = señal del blanco + constante x concentración**

$$y = b + m x \quad (2)$$

El término  $b$  indica la magnitud de la señal estimada del blanco, mientras que  $m$  es la pendiente de la recta de calibrado e indica nuevamente la sensibilidad.

Estadísticamente, una calibración realizada a partir de dos puntos es muy pobre y su construcción a partir de un número mayor de patrones es obligatoria. El procedimiento estadístico para determinar los coeficientes  $b$  y  $m$  de la ecuación (2) se denomina regresión por cuadrados mínimos. La regresión por cuadrados mínimos es una herramienta muy útil, sin embargo, deben conocerse sus limitaciones. Además de la regresión por cuadrados mínimos siempre debe hacerse una inspección gráfica de los datos obtenidos para detectar puntos anómalos o fallas en la linealidad. Las ecuaciones mediante las que se obtienen los coeficientes de la ecuación (2) se detallan en la próxima sección.

## **2.2 Regresión por cuadrados mínimos**

Este método es ampliamente utilizado en todas las ramas de las ciencias, encontrándose incorporado en muchas calculadoras y planillas de cálculo.

Para el modelo de la ecuación (2) los coeficientes pueden ser calculados de la siguiente manera:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (4)$$

donde  $\bar{x}$  y  $\bar{y}$ , son los promedios aritméticos de los valores de  $x$  (patrones de concentración) y valores de  $y$  (señales), respectivamente. El numerador de la ecuación (3) se simboliza  $S_{xy}$  y el denominador  $S_{xx}$ . La calidad de la calibración se evalúa

prediciendo el valor de la señal,  $y^{\wedge}$ , para los distintos patrones a través del modelo utilizado (ecuación 2).

Las diferencias entre la señales observadas y las predichas se denominan residuos. A

partir de estos valores se calcula  $s_y$  donde la expresión  $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$  se denota con el símbolo  $S_{yy}$ .

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (5)$$

$s_y$  es llamada **desviación estándar residual** y tiene unidades correspondientes a la señal observada. También se la conoce como  $s_{y/x}$  en el texto de Miller o como  $s_e$  en otros textos.

Es importante conocer las limitaciones del método de cuadrados mínimos ya que para deducir las ecuaciones anteriores se realizaron algunas suposiciones. Éstas no siempre se cumplen en un problema analítico, por lo que debemos estar atentos. Las suposiciones que se realizan son:

- La incertidumbre en la concentración de los patrones es despreciable frente a la desviación estándar de la señal medida. Para ello los patrones de calibrado deben ser preparados con una precisión superior a la de la medición de la señal (esto en general es así).

- Todas las medidas son estadísticamente independientes entre sí. Cualquier variación sesgada de las señales con el tiempo (derivas de la línea de base o contaminaciones secuenciales) invalida el calibrado.

- Todas las medidas tienen igual desviación estándar, y no depende del valor de la señal observada, por lo tanto las señales altas tendrán igual desviación estándar que las pequeñas. Esta suposición es particularmente discutible si se trabaja en un amplio intervalo de concentraciones. Si no se cumple, es necesario utilizar un método de calibración ponderado por las desviaciones estándar de las medidas.

- Las medidas están normalmente distribuidas. En general, el error en una medida analítica es una suma de errores independientes provenientes de distintas partes del instrumento. Aunque el error de cada fuente individual no sea normalmente distribuido, la suma de esas contribuciones producirá una distribución normal<sup>5</sup>.

De todas las suposiciones anteriores, la más débil es la tercera, porque en general a bajas concentraciones, la precisión de las medidas empeora. Una buena aproximación puede realizarse restringiendo el intervalo en el cual se realiza la curva de calibración de mantener la precisión constante. Si no se desea reducir el ámbito lineal, se debe hacer una regresión ponderada.

La ecuación (2) se usa para calcular la concentración de una muestra incógnita:

$$x = \frac{y - b}{m} \quad (6)$$

<sup>5</sup> Esta es una ilustración del Teorema Central del Límite.

Para controlar la calidad de la información obtenida se puede establecer el intervalo de confianza del modelo. La desviación estándar (mas correctamente llamada error estándar) de la pendiente,  $s_m$ :

$$s_m = \frac{s_y}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (7)$$

La desviación estándar (error estándar) de la ordenada al origen es:

$$s_b = s_y \sqrt{\frac{1}{N - \frac{(\sum x_i)^2}{\sum x_i^2}}} \quad (8)$$

La curva de calibrado se utiliza para predecir la concentración del analito en muestras incógnita midiendo la señal para esta muestra ( $y_x$ ) con el método instrumental en cuestión. La desviación estándar (error estándar) de los resultados analíticos  $s_x$  predichos por la curva de calibración es:

$$s_x = \frac{s_y}{m} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_x - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (9)$$

La ecuación (9) permite calcular la desviación estándar para la concentración obtenida a partir de la media  $x,y$  de un conjunto de L análisis repetidos cuando es usa una curva de calibración de N puntos. Recuérdese que  $\bar{y}$  es el promedio de la señal obtenida para los N datos de la calibración. A medida que el valor de la señal  $x,y$  se acerca al valor promedio  $\bar{y}$  el error de la determinación disminuye, por lo que es mejor determinar muestras cuyo valor de señal se encuentre en el centro de la curva de calibrado. Cuantas mas veces se repite el análisis de la muestra incógnita, mayor será L y por lo tanto menor será la desviación estándar. El diseño de la curva de calibrado también es importante puesto que  $S_{xx}$  debe ser pequeño. Esto se logra aumentando la cantidad de patrones en los extremos de la curva de calibrado.

¿Cómo expresamos la incertidumbre del resultado de una muestra incógnita? Esto se hace en base a un intervalo de confianza para el promedio de concentraciones obtenidos mediante L análisis repetidos de la muestra. Puesto que en general el número de muestras utilizado en la calibración es pequeño se debe utilizar el parámetro t para generar un intervalo de confianza. Este intervalo se calcula mediante la ecuación (10).

Los resultados para una muestra incógnita se expresan como:

$$\bar{x}_x = \frac{\bar{y}_x - b}{m} \pm t_{\alpha, N-2} \cdot s_x \quad (10)$$

donde  $t$  depende del número de replicados realizados en la calibración y del intervalo de confianza deseado (ver Tabla II). No debemos olvidar el correcto redondeo de las cifras decimales, que deberá hacerse cuando se hayan finalizado los cálculos.

### 2.3 **Ámbito Lineal del calibrado**

Una parte importante de la tarea de calibración de un instrumento analítico es determinar el intervalo de concentraciones para el cuál el modelo lineal es válido. Hay tres maneras no excluyentes entre sí de verificar esta linealidad. La primera, es la

investigación del gráfico de residuos ( $y_i - \hat{y}_i$ ) en función de la concentración. Los residuos deben ser todos de la misma magnitud y deben estar distribuidos *aleatoriamente* en signo (en una secuencia del tipo +-+- etc.). Si esto no fuese así, debe sospecharse una relación no lineal entre x e y por lo que debe disminuirse el rango de trabajo, o bien aplicar otro modelo, si fuera posible.

Otra manera de verificar la validez del modelo lineal es mediante el cálculo del coeficiente de correlación ( $r$ ):

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}}$$

El coeficiente de correlación vale 1 o -1 en el caso de que las variables estén perfectamente correlacionadas, pero no debe malinterpretarse puesto que un coeficiente de correlación de 1, no necesariamente significa que la linealidad sea buena, sino que el numerador y el denominador de la expresión anterior se cancelan mutuamente. Es común obtener buenos coeficientes de correlación con rectas de regresión que no responden a un modelo lineal. El coeficiente de correlación es sólo un indicio adicional que debe sumarse al análisis de los residuos.

El tercer método es el análisis de la varianza de la regresión. El análisis de la varianza (ANOVA) puede utilizarse para detectar una falla de ajuste en la regresión. Muchas planillas de cálculo realizan este cálculo automáticamente. Para realizar este análisis de forma completa se necesitan datos replicados para cada patrón.

### 2.4 **Test F de Linealidad**

Este Test se basa en descomponer la varianza existente entre las señales experimentales y los valores predichos en dos aportes, siendo uno de ellos el error experimental. Para tener una estimación del error experimental en la medición de las señales, debemos medir “ $i$ ” replicados de cada patrón, por lo que para cada punto  $x$  habrá varios valores de señal ( $y_i$ ). Para estimar la varianza debida al error puramente experimental calculamos la media de los cuadrados debida a esta contribución ( $MS_{PE}$ , Mean Squares Pure Error):

$$MS_{PE} = \frac{\sum_i^k \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - k}$$

Donde  $n$  es el número total de mediciones,  $k$  es el número total de patrones,  $i$  son las repeticiones de cada patrón y los  $y_{ij}$  son las señales de todos los experimentos.

Para estimar el posible error debido a una falla de ajuste debida a la elección de un modelo incorrecto, calculamos la media de los cuadrados debida a la “falta de ajuste”

( $MS_{LOF}$ , Mean Squares Lack of Fit):

$$MS_{LOF} = \frac{\sum_i^k n_i \cdot (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{k - 2}$$

Esto mide la diferencia media entre la media de las réplicas de cada patrón y su correspondiente valor estimado por la regresión. Cabe esperar que si el modelo lineal es correcto, las varianzas  $MS_{LOF}$  y  $MS_{PE}$  serán comparables. Si  $MS_{LOF}$  es mayor que  $MS_{PE}$  el ajuste no es correcto y hay que utilizar otro modelo o reducir el ámbito de concentraciones en el cuál se hace el calibrado.

Para comparar  $MS_{LOF}$  y  $MS_{PE}$  hacemos un test F de varianzas calculando:

$$F_{cal} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}}$$

Si  $F_{cal} < F_{k-2, n-k, \alpha}$  (obtenido de tablas) se acepta que existe buen ajuste con el modelo lineal.

Los cálculos de ANOVA pueden ser un poco engorrosos y se recomienda el uso de planillas de cálculo que faciliten la tarea.

## 2.5 Detección de datos anómalos

La regresión por cuadrados mínimos es muy sensible a la presencia de datos anómalos.

Por este motivo es necesario graficar los puntos experimentales junto a los puntos predichos por la regresión de manera de detectar si alguno de ellos está influenciando la recta de regresión. También es posible calcular un parámetro que nos indique si los residuos de un punto dado son anormalmente altos. Para ello se utiliza el residuo estándar:

$$\text{Residuo estándar: } \left| \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{s_y} \right|$$

Un valor de residuo estándar cercano o mayor que 1.5 es anormalmente alto, puesto que está a una distancia igual a 1.5 veces su desviación estándar. Este punto debe ser examinado mas cuidadosamente ya que puede deberse a una falla en la medición de la señal o a un problema de ajuste de la recta al modelo lineal. En todo caso, puede intentarse repetir la regresión quitando este punto del conjunto de datos para ver cómo se modifican los valores de pendiente y ordenada al origen.

## 2.6 Protocolos de calibración

Para la determinación de la concentración pueden ser utilizados distintos modos de calibración dependiendo del analito y de la técnica instrumental usada. El caso descrito anteriormente se denomina **calibración externa** porque las muestras y los patrones se determinan en forma separada.



También son utilizados otros métodos: **calibración interna, método del agregado patrón, etc.**

### 2.6.1 Calibración interna:

Si antes de la determinación se le agrega a la muestra una cantidad fija de una sustancia con características químicas similares a las de la especie a determinar, esta sustancia es llamada **estándar interno** y el método se denomina de **calibración interna** o **método del estándar interno**. El agregado sirve para calibrar un paso crítico que de otra manera introduce una gran incerteza, por ejemplo el volumen de muestra inyectado Cromatografía Gaseosa. La señal de este estándar interno se produce en las mismas condiciones que la del/los analitos porque se encuentran juntos en la muestra. Para averiguar la concentración del/los analitos, se aplica alguno de los modelos lineales vistos anteriormente, utilizando como señal del patrón la señal producida por el estándar interno. La concentración del estándar interno puede variarse para comprobar la linealidad y construir una curva de calibrado, o puede usarse un modelo con un único patrón. Hay que tener en cuenta que si el detector empleado no ofrece para el estándar interno la misma sensibilidad que para los analitos, hay que normalizar las señales a través de un factor de respuesta. Estos factores de respuesta se calculan a priori mediante estándares de los compuestos a determinar (ver Willett, J. E., Gas Chromatography, Analytical Chemistry by Open Learning, Wiley, 1987).

### 2.6.2 Agregado patrón

En el **método del agregado patrón** se le agregan a la muestra concentraciones crecientes del analito de interés. La señal obtenida se deberá a la cantidad de analito originalmente presente en la muestra más la cantidad agregada. El propósito de este método es corregir efectos de interferencias multiplicativas<sup>6</sup> debidas a la matriz de la muestra. Tener especialmente en cuenta que este método de calibración no corrige interferencias de ordenada al origen (por ej. background) Una vez obtenidas, las señales instrumentales se grafican versus las cantidades de analito *añadidas*. La recta de regresión se calcula de la manera usual. Para conocer la concentración de la muestra incógnita se extrapola la recta al punto sobre el eje x donde y=0. La intersección negativa sobre el eje x corresponde a la cantidad de analito en la muestra problema. Este valor viene dado por  $b/m$ . En este caso los resultados se expresan como:

$$x = \frac{b}{m} \pm t_{\alpha, N-2} \cdot \frac{s_y}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{y^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (11)$$

En esta expresión no aparece  $L$  como en la expresión (9), puesto que no se hacen réplicas de cada muestra sino que se hace un agregado patrón por cada una de ellas lo que demanda mucho tiempo y esfuerzo para construir la curva. No debemos olvidar que para obtener el valor de concentración *en la muestra original*, debemos corregir al valor de  $x$  y su incertidumbre por las diluciones hechas en ocasión de la adición de estándar.

<sup>6</sup> Las interferencias multiplicativas son aquellas que producen un cambio relativo en la señal del analito(en general son conocidas como interferencias de pendiente).

## 2.7 Límite de Detección

Ya hemos visto algunas figuras de mérito, como ser la sensibilidad, la exactitud y la precisión. Otra figura de mérito muy importante es el Límite de Detección. El cálculo del límite de detección responde la pregunta: ¿Cuál es la menor concentración que podemos detectar con este método de análisis? Para responder a esta pregunta, debemos analizar cuál es la menor señal detectable. La probabilidad de que la más pequeña señal analítica discernible,  $y_L$ , pueda ser medida y no corresponda a una fluctuación aleatoria de la medida del blanco,  $y_B$ , depende de a cuantas unidades de desviación estándar del blanco ( $s_B$ ) se encuentre  $y_L$  respecto de  $y_B$  (promedio de las medidas del blanco). Si la diferencia entre  $y_B$  y  $y_L$  es  $3s_B$  la probabilidad de que la medida de  $y_L$  sea una fluctuación del blanco es menor que el 0,13% (si el número de medidas del blanco es superior a 25).

Para determinar la concentración límite,  $x_L$ , IUPAC define que :

$$y_L = \bar{y}_B + ks_B \quad (12)$$

donde  $k$  es un valor que se elige de acuerdo al nivel de confianza que se desee, generalmente 3. La concentración límite es una función de  $y_L$  y por lo tanto:

$$x_L = \frac{(y_L - \bar{y}_B)}{m} \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación (12) en la (13) se obtiene que:

$$x_L = \frac{ks_B}{m} \quad (14)$$

Por lo tanto el límite de detección puede encontrarse dividiendo  $ks_B$  por la pendiente de la curva de calibración obtenida por regresión. Sin embargo, la concentración límite así obtenida será un reflejo del verdadero límite de detección sólo si la pendiente " $m$ " y la ordenada al origen " $b$ " están bien calculadas.

El método IUPAC utiliza como fuente de variabilidad de las señales la desviación estándar del blanco. Un método alternativo, aunque menos usado, utiliza la desviación estándar de los residuales del calibrado  $s_x$  (ecuación 9) como estimador de la desviación estándar del blanco. Esto es útil si no se ha repetido el blanco lo que impide el cálculo de  $s_B$ .

El método definido por la ecuación (14) es válido solo si la principal fuente de error está en el blanco. Por lo tanto, en la mayoría de los casos este método dará límites de detección mas bajos que si se tiene en cuenta todo el error del calibrado.

Un detallado artículo sobre límite de detección puede leerse en *Analytical Chemistry*; (1983) 712A. (este artículo puede obtenerse en la biblioteca Central Leloir).

## 3.- Experimental

### 3.1 Reactivos

Dicromato de potasio 0.1M, NaOH 0.05M, Co (II) 0.5 M , permanganato de potasio 0,01 M, Fe (III) 1000 mg/l, KSCN 0,6 M, HNO<sub>3</sub> 0,2 M, NaCl 2 M, agua destilada

### **3.2 Procedimiento**

Se estudiarán las funciones respuesta para 5 sistemas a partir de las cuales se calcularán todas las figuras de mérito posibles de evaluar. Los sistemas son:  $K_2CrO_7 / H_2O$ ;  $K_2CrO_7 / NaOH$  0.05 M;  $Co(II) / H_2O$ ;  $Co(II) / KMnO_4$ ;  $Fe(III) / SCN^-$ ,  $Fe(III) / SCN^- / NaCl$ .

Se prepararán una serie de patrones en un dado ámbito de concentración para cada uno de los sistemas. La dinámica de la clase, así como detalles de la preparación de patrones serán brindados por los docentes durante la clase anterior a la realización del práctico.

### **3.3 Resultados a obtener**

Examine el ámbito de linealidad de cada una de las curvas mediante el análisis de los residuos. Defina el ámbito lineal de cada curva de calibrado.

Calcule la repetitividad de las mediciones para distintos niveles de concentración.

Calcule la sensibilidad de cada curva obtenida y su intervalo de confianza.

Calcule el límite de detección como tres veces la desviación estándar del blanco y como tres veces la desviación estándar de la ordenada al origen de la recta de calibrado.

Calcule los intervalos de predicción para nuevas muestras. Utilice un patrón como si fuese una muestra incógnita y prediga el valor de su concentración junto a su incertidumbre en las distintas curvas de calibrado.

Compare sistemas que contiene el mismo analito y evalúe el efecto de posibles interferencias.

Analice para cada sistema en que condiciones se cumple la ley de Lambert-Beer. Busque las absorptividades molares en la bibliografía. Es posible en base a este análisis evaluar el espectrofotómetro?, por qué?

### **Cuestionario y Problemas**

- 1) Defina todos los términos que aparecen en “negritas” a lo largo de la guía.
- 2) Un método oficial para el análisis de hidrocarburos clorados en muestras de aire tiene una desviación estándar de 0,030 ppm.
  - a) Calcular el intervalo de confianza del 95% para la media de cuatro medidas obtenidas con este método.
  - b) Cuantas medidas deberán hacerse si se pretende que el intervalo de confianza del 95% valga  $\pm 0,017$ .
- 3) La exactitud de un método analítico se suele evaluar analizando uno o varios materiales estándar de referencia cuya composición se conoce. Siempre, la medida experimental del análisis  $x$  diferirá del valor verdadero  $\mu$  obtenido con el estándar. Reordenando la ec. (2) se puede determinar si la diferencia  $x - \mu$  es debida a un error sistemático. Un método oficial para el análisis de hidrocarburos clorados en muestras de aire tiene una desviación estándar de 0,030 ppm.

Si  $|\bar{x} - \mu| > \frac{ts}{\sqrt{N}}$  existe un error sistemático.

Si  $|\bar{x} - \mu| \leq \frac{ts}{\sqrt{N}}$  no queda demostrada la presencia de un error sistemático.

Determine si en los siguientes ejemplos hay alguna evidencia de error sistemático.

En todos los casos utilice un nivel de confianza del 95%.

a) Se analiza un material de referencia cuyo valor de concentración de Hg se halla certificado y vale 0.389%. El mismo material se analiza mediante Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Vapor frío de Mercurio obteniéndose los siguientes valores : 0,389; 0,374; 0,371. ¿Cuál es la mínima diferencia de porcentajes de mercurio que podemos detectar con este experimento? ¿Cómo disminuye el sesgo detectable?

b) El tanto por ciento de níquel en una muestra particular de un acero de referencia es de un 1,12%. Un nuevo método espectrométrico para la determinación de níquel produjo los siguientes resultados (en %): 1,10; 1,08; 1,09; 1,12; 1,09.

### **Bibliografía**

- J.C. Miller, J.N. Miller, Estadística para Química Analítica, Addison-Wesley, 1993.
- Harris, D.C., Quantitative Chemical Analysis, Freeman, 5ta Edición, 1998
- Mellon, M.G. "Analytical Absorption Spectroscopy" (1950)
- D.A. Skoog, J.J. Leary, Analisis Instrumental, Ápendice 1, McGraw-Hill, 4ta. Edición, 1994.
- M.A. Sharaf, D.L. Illman, B.R. Kowalski, Chemometrics, Wiley, 1986
- R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, Analytical Chemistry, Capítulo 12, Wiley-VCH, 1998.

## 4 Apéndices

### 4.1 TABLA I.- Valores de $z$ para distintos niveles de confianza

Nivel de confianza, %	$z$	Nivel de confianza, %	$z$	Nivel de confianza, %	$z$
50	0,67	90	1,64	99	2,58
68	1,00	95	1,96	99,7	3,00
80	1,29	96	2,00	99,9	3,29

### 4.2 TABLA II.- Valores de $t$ para varios niveles de confianza

Grados de libertad	Factor para un intervalo de confianza, %				
	80	90	95	99	99,9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
$\infty$	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

### 4.3 Tabla III.- Propagación del error en los cálculos aritméticos

Tipo de cálculo	Ejemplo*	Desviación estándar de $x$
Suma o resta	$x = p + q - r$	$s_x = \sqrt{s_p^2 + s_q^2 + s_r^2}$
Multipliación o división	$x = p \cdot q/r$	$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_q}{q}\right)^2 + \left(\frac{s_r}{r}\right)^2}$
Elevar a una potencia	$x = p^y$	$\frac{s_x}{x} = y \frac{s_p}{p}$
Logaritmo	$x = \log_{10} p$	$s_x = 0,434 \frac{s_p}{p}$
Antilogaritmo	$x = \text{antilog}_{10} p$	$\frac{s_x}{x} = 2,303 s_p$

\*  $p$ ,  $q$  y  $r$  son variables experimentales cuyas desviaciones estándar son  $s_p$ ,  $s_q$  y  $s_r$ , respectivamente;  $y$  es una constante.

# TRABAJO PRACTICO N°10

## VOLUMETRIA POR FORMACION DE COMPLEJOS CON EDTA

### Objetivos:

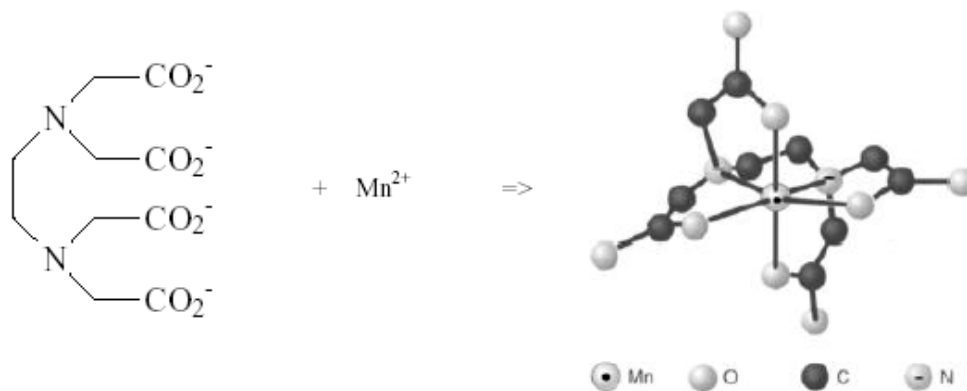
Valorar  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en agua dura artificial por volumetría de formación de complejos con EDTA. Ilustrar el uso de **indicadores metalocrómicos**. Mostrar la acción de los **agentes enmascarantes** (sulfuro) y el **control de pH** en la **selectividad** del EDTA como agente complejante.

### 1.- Principios:

El análisis volumétrico por formación de complejos utiliza con frecuencia los ácidos aminopolicarboxílicos como agentes complejantes de un gran número de elementos metálicos. Las denominadas "complexonas" poseen un grupo funcional característico:  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$ , siendo la más simple el ácido imino diacético:  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Todas las restantes son derivados de este último y poseen buenas posibilidades analíticas dado su capacidad de formar iones complejos con la mayoría de los metales. Los complejos formados son del tipo "quelato", donde los cationes aparecen formando parte de estructuras tipo anillo de 5 ó 6 miembros. Aquellas complexonas que favorecen este tipo de formación, como el EDTA, son las más útiles para el análisis titrimétrico.

La estructura del EDTA es:  $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$

El poder complejante del EDTA se basa en su capacidad de actuar como ligando a través de los átomos de nitrógeno y de los oxígenos carboxílicos de los grupos acetato. Los grupos formadores de quelatos están ubicados en la molécula de modo que los centros de coordinación son fácilmente accesibles y aseguran la formación de anillos de cinco miembros tal como se observa:



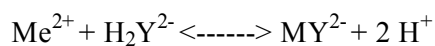
El EDTA forma con los metales e independientemente de su estado de oxidación, complejos del tipo 1:1 solubles en agua. Estos complejos serán incoloros si el

acuocomplejo del metal es incoloro, y serán a su vez fuertemente coloreados para aquellos metales que den acuocomplejos de color. Estudiando la estructura del EDTA se puede observar que su poder complejante se verá disminuido por la presencia de iones hidrógeno. De esta manera, el pH de la solución juega un papel preponderante en la formación del complejo y las modificaciones del pH pueden hacer la reacción selectiva para diferentes especies según los casos (los complejos de metales divalentes son estables en solución amoniacal y se descomponen en medio ácido, mientras que los metales trivalentes son estables aún en este medio).

El punto final de la titulación se alcanza por la adición de una sustancia indicadora que da color con el metal a ser titulado. El color producido es usualmente el resultado de la formación de un nuevo quelato. Es fundamental que el indicador no forme complejos más fuertes con el metal que los que forma el EDTA, dado que entonces el punto final no podrá ser observado.

Aunque el EDTA no es un reactivo selectivo, es posible a través de la adición de especies enmascarantes llevar a cabo la titulación de un dado metal en presencia de otros que normalmente interferirían. Los agentes enmascarantes son: cianuro, sulfuro, ioduro, fluoruro, ácido ascórbico, trietanolamina, pH, etc...

### **1.1 Reacciones involucradas:**



Me= Ca(II) y Mg(II)

## **2.- Parte Experimental**

### **2.1 Reactivos**

- Negro de Eriocromo T (NET) 1% en NaCl sólido
- Solución reguladora de pH=10. (que se prepara mezclando 67.5g de cloruro de amonio con 570ml de amoníaco ( $\rho = 0.91 \text{g/cm}^3$ ) y diluyendo a un litro con agua destilada libre de cobre -¿por qué?-).
- Solución de EDTA 0.01M. (se prepara disolviendo 4.0g de la sal disódica dihidratada del EDTA y 0.1g de cloruro de magnesio hexahidratado -¿por qué?- en 750ml de agua destilada. Esta solución debe valorarse con sl de  $\text{Ca}^{2+}$  patrón).

### **2.2 Procedimiento para la determinación de dureza total**

Transferir 25.00ml de muestra a un erlenmeyer y diluir a unos 50ml con agua destilada.

Agregar 1ml de solución reguladora, una gota de solución de sulfuro de sodio y una punta de espátula de indicador. Titular con la solución valorada de EDTA hasta desaparición de todo vestigio de color púrpura.

### **2.3 Precauciones a tener en cuenta para obtener resultados óptimos:**

- El punto final de la titulación se observará con facilidad si no se agrega NET en exceso. La solución al comienzo de la titulación deberá ser rosa bien pálido.



- Una vez agregado el buffer titule rápidamente y evitará así la precipitación de carbonato de calcio.
- Agregue lentamente las últimas gotas de titulante dado que la reacción es de cinética lenta.
- Si la solución se torna incolora en las cercanías del punto final, agregar una pequeña cantidad de indicador.
- Titular hasta que la solución sea azul. No titular al color del blanco ya que el indicador se descompone con el tiempo, variando su color.

## **2.4 Cálculos y expresión de resultados:**

Expresar los resultados para dureza total en ppm de  $\text{CaCO}_3$

## **2.5 Otros métodos de valoración:**

Para la determinación de los elementos titulados en el práctico existen varios métodos alternativos de análisis. No obstante, se pueden utilizar varias técnicas para la detección del punto final en la titulación complejométrica. Estas incluyen amperometría, coulombimetría, potenciometría, espectrofotometría y métodos conductimétricos de alta y baja frecuencia, con los que Ud. se familiarizará en prácticos posteriores.

## **Cuestionario:**

Las palabras que aparecen subrayadas en el texto así como los interrogantes que se plantean son "clave" para la comprensión del práctico. Redacte a partir de ellas su propio cuestionario.

## **Bibliografía:**

- Welcher, "The analytical uses of EDTA", D. Van Nostrand Co.
- Laitinen, "Chemical Analysis", McGraw Hill Book Co.
- Blaedel & Meloche, "Elementary Quantitative Analysis", Harper & Bow
- Kolthoff, "Análisis Químico Cuantitativo", Nigar
- Daniel C. Harris, Quantitative Chemical Analysis
- Day & Underwood "Química Analítica"

# TRABAJO PRACTICO N°11

## VOLUMETRIA REDOX

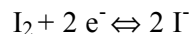
### **Objetivos:**

Mostrar la aplicación de un método iodimétrico para la determinación de cloro activo en productos de limpieza

### **1.- Introducción**

El análisis volumétrico basado en el uso de agentes oxidantes y reductores ha generado una gran variedad de técnicas entre las que caben mencionarse la **permanganimetría, dicromatometría, iodimetría**, etc.

En los métodos iodimétricos la reacción:



es reversible. Las sustancias con un potencial de reducción mucho menor que el del sistema  $I_2/I^-$  son oxidadas por el yodo y pueden titularse con una solución valorada de yodo. Algunos ejemplos son el sulfito, el sulfuro, el tiosulfato, el Sn (II), etc

Por otra parte, el ioduro ejerce una acción reductora sobre los sistemas fuertemente oxidantes, con la formación de una cantidad equivalente de yodo. El yodo liberado se titula con una solución valorada de tiosulfato. Algunos ejemplos son el cerio, dicromato, agua oxigenada, iodato, etc.

Dado que el yodo en soluciones acuosas de ioduro tiene un intenso color amarillo o marrón, su presencia se hace evidente aún en muy bajas concentraciones. En consecuencia, en soluciones incoloras el yodo puede servir como **autoindicador**. Sin embargo, si se usa almidón como indicador se obtiene un viraje más pronunciado en el punto final, ya que uno de los componentes principales del almidón, la amilosa, forma con el yodo complejos de adsorción de color azul.

### **2.- Parte Experimental:**

#### **2.1 Reactivos:**

- Solución de  $Na_2S_2O_3$  0,1 N
- Solución indicadora de almidón
- $K_2Cr_2O_7$  para análisis
- KI para análisis
- HCl concentrado
- $H_2SO_4$  4 N

#### **2.2 Procedimiento**

##### **2.2.1 Preparación de tiosulfato de sodio 0,1 N**

Se disuelven en un litro de agua recientemente hervida y enfriada, 25 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

y se agrega 0,1 g de carbonato de sodio como estabilizador. Se deja la solución en **reposo durante unos días antes de valorarla.**

### **2.2.2 Preparación de la solución indicadora de almidón**

Se trituran 2 g de almidón soluble con un poco de agua y se agrega lentamente la suspensión a 1 litro de agua en ebullición. Se sigue la ebullición hasta que la solución sea clara, se enfría y se transfiere a un frasco. Se usan aproximadamente 5 ml de esta solución por cada 100 ml de solución que se debe titular. Es importante que el agregado de la solución de almidón se haga en las cercanías del punto final, por lo que la atenuación del color del yodo es una buena indicación de la proximidad de dicho punto.

***IMPORTANTE: Las soluciones de los puntos 2.2.1 y 2.2.2 serán preparadas antes del inicio de la práctica por el personal de la materia***

### **2.2.3 Valoración de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Se pesan aproximadamente 0,1000 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y se disuelven en 50 ml de agua destilada. Se agregan 2 g de KI y 8 ml de HCl concentrado. Se mezcla bien y se deja en reposo cinco minutos en la oscuridad. Se titula con la solución preparada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  agitando constantemente hasta que el color marrón vire al verde amarillento. En ese momento, se agregan 2 ml de la solución de almidón y se prosigue la titulación hasta que el color vire netamente del azul al verde claro. Realizar la determinación por duplicado.

### **2.2.4 Determinación de cloro activo en un producto de limpieza**

Pipetear 10,00 ml de la muestra, trasvasar a un matraz aforado de 100,0 ml y completar hasta el enrase con agua destilada. De esta última solución tomar una alícuota de 5,00 ml, transferirla a un frasco Erlenmeyer, agregar aproximadamente 50 ml de agua destilada, 2 g de KI y 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N. Titular con el tiosulfato valorado, agregando la solución de almidón cuando el color vira al amarillo claro. Proseguir la titulación hasta que el color vire del azul al incoloro. Informar los gramos de cloro activo por litro de muestra.

### ***Questionario:***

Las palabras que aparecen subrayadas en el texto así como los interrogantes que se plantean son "clave" para la comprensión del práctico. Redacte a partir de ellas su propiocuestionario.

### ***Bibliografía:***

- Welcher, "The analytical uses of EDTA", D. Van Nostrand Co.
- Laitinen, "Chemical Analysis", McGraw Hill Book Co.
- Blaedel & Meloche, "Elementary Quantitative Analysis", Harper & Bow
- Kolthoff, "Análisis Químico Cuantitativo", Nigar
- Daniel C. Harris, Quantitative Chemical Analysis