



## INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO

El nombre del curso, “**Análisis Químico**”, hace referencia al conjunto de técnicas y procedimientos empleados para identificar y cuantificar la composición química de una muestra.

El análisis químico es una de las ramas más importantes de la Química Analítica moderna. Comprende la separación, identificación y determinación de las cantidades relativas de los componentes que forman una muestra. Estas técnicas de análisis emplean las propiedades de las especies de interés, ya sean físicas o químicas, que puedan proporcionar información para detectar o valorar dichas especies.

La importancia entonces de estos análisis son las diversas aplicaciones que pueden tener. Por ejemplo:

- La determinación cuantitativa de nitrógeno en los alimentos nos permite conocer el contenido de proteínas y así establecer el valor nutricional del mismo.
- Si queremos establecer pautas de fertilización y de irrigación, para que las mismas se ajusten a las necesidades de las plantas durante su crecimiento es necesario conocer las propiedades del suelo las que se investigan a través de un análisis cuantitativo.

Durante un análisis químico, el operador puede estar interesado sólo en determinar la presencia o ausencia de determinados elementos o sustancias en una muestra. La especie que estamos interesados en analizar es la que denominamos **analito**. Por ejemplo determinar la presencia de metales pesados en una muestra de agua sería un **análisis cualitativo**, pero determinar si los niveles de arsénico y plomo superan el valor permitido por la legislación para agua potable, sería un **análisis cuantitativo**.

Por lo tanto, **el análisis químico cualitativo** se ocupa del reconocimiento o identificación de los elementos o especies químicas presentes en la muestra, basándose en la observación de las propiedades físicas o químicas que permiten deducir la presencia de una especie determinada (analito).

Mientras que **el análisis químico cuantitativo** nos permite establecer la cantidad de una o más especies (analitos) presentes en la muestra, basándose en la medición de una propiedad física o química que esté relacionada con la cantidad presente del analito.



## Pasos del análisis químico cuantitativo

### 1. Selección de un método de análisis

Es importante tener en cuenta:

- a) el nivel de exactitud deseado de acuerdo al análisis que realizamos, ya que muchas veces lograr una buena exactitud requiere mucho tiempo de análisis; por ello, siempre se debe hacer un balance adecuado entre costo y exactitud.
- b) número de muestras a analizar.
- c) complejidad de la muestra y número de componentes.

### 2. Muestreo

Durante el análisis químico sólo se analiza una pequeña fracción del material a estudiar. El análisis debe hacerse sobre una fracción que reproduzca fielmente la totalidad del material de estudio. La composición de esta fracción debe reflejar lo mejor posible la composición media de todo el material estudiado. Al proceso por el cual se consigue una fracción representativa del material se denomina muestreo. Este paso es complicado según la naturaleza de lo que se deba muestrear y si no está bien ejecutado limita la exactitud de todo el procedimiento.

**Población** es el conjunto de todos los elementos que son objeto del estudio estadístico.

**Muestra** es un subconjunto, extraído de la población (mediante técnicas de muestreo), cuyo estudio sirve para inferir características de toda la población.

El muestreo comprende tres pasos:

- Identificación el objeto de estudio (población)
- Obtención de una muestra bruta (extraída de la población) que sea representativa de la población a muestrear
- Reducción de la muestra bruta a muestra de laboratorio

La muestra bruta es una réplica en miniatura del material a muestrear. No sólo debe tener la misma composición química sino también la misma distribución de tamaño de partícula. No debe ser mayor que lo estrictamente necesario por comodidad y economía.

En general para muestras sólidas estos requisitos pueden lograrse mediante la homogenización de la muestra por triturado utilizando un molino con cuchillas y/o un mortero.

La cantidad de muestra queda determinada por:

- La incertidumbre que se puede tolerar entre la composición de la muestra bruta y la composición de la muestra.
- El grado de heterogeneidad de la muestra.



- El nivel del tamaño de partícula en el que comienza la heterogeneidad.

Cuando se trata de muestrear soluciones líquidas o gaseosas, en estos casos la muestra bruta puede ser relativamente pequeña pues la heterogeneidad empieza a nivel molecular. Siempre que sea posible, el líquido o gas debe agitarse antes de muestrear para asegurarse que la muestra bruta sea homogénea. Si la muestra es grande la homogeneización es casi imposible, entonces es mejor muestrear varias porciones con un recipiente llamado ladrón de muestreo que no es más que una botella que puede abrirse y llenarse en cualquier punto de la solución. Se usa por ejemplo para muestrear líquidos expuestos a la atmósfera o cursos de agua superficial (análisis del contenido de oxígeno en lagos). Los gases y líquidos industriales se muestrean a medida que pasan por las tuberías.

El muestreo en muestras sólidas, por lo general es más complicado. Por ejemplo para un análisis de suelo se puede utilizar una muestra simple o una muestra compuesta. La muestra simple es la que se obtiene con una sola extracción de suelo. Son usadas en trabajos de investigación y en suelos muy homogéneos. Se recomienda cuatro muestras por hectárea, de 1 kilogramo de suelo cada una. Una muestra compuesta se refiere a una muestra de suelo obtenida por la extracción de varias muestras simples o submuestras, reunidas en un recipiente y bien mezcladas, de donde se retiran de 0,5 a 1 kg de suelo. Son las más usadas para la planificación de la fertilización. Se recomienda 15-20 submuestras por parcela de muestreo.

### *3. Preparación de la muestra de laboratorio*

Se debe homogeneizar y tener cuidados para su almacenamiento. Si son muestras sólidas y se almacenan por largos períodos, entonces es conveniente secarlas antes del análisis para eliminar la humedad, o bien determinar el contenido de humedad tanto cuando llegan al laboratorio como cuando se analizan. Las muestras líquidas, generalmente se conservan en un lugar fresco; a veces, dependiendo del analito que se quiere analizar, deben almacenarse a 4°C; en otras ocasiones, debe agregarse un ácido para su conservación.

### *4. Definir el número de replicados*

Los replicados son las porciones de material, casi siempre del mismo tamaño, que se someten al análisis al mismo tiempo y de la misma manera. La replicación del análisis mejora la calidad y la fiabilidad de los resultados.

### *5. Disolución de las muestras*

Si se requiere de disolución (la gran mayoría de los casos), ésta deberá realizarse cuidadosamente para evitar pérdidas de analito por proyecciones o salpicaduras fuera del recipiente que lo contiene.

### *6. Eliminación de las interferencias*

Muy pocas propiedades químicas o físicas de importancia en un análisis corresponden a un solo elemento. Por lo general, las reacciones utilizadas y las propiedades medidas



corresponden a un grupo de elementos o compuestos. Por lo tanto, aquellas especies que afectan la medida se conocen como interferencias. No hay ninguna regla única para hacerlo, depende de la muestra y del método seleccionado.

### 7. Calibrado y medida

Cuando el método seleccionado depende de la medida de una propiedad, ésta debe variar en forma reproducible y conocida con la concentración de analito.

Concentración = constante x propiedad

Conocer el valor de la constante se llama calibrado y se determina empíricamente a partir de la medición de patrones de concentración conocida.

### 8. Evaluación de resultados

El resultado de una medida tiene que ser de algún valor para la persona que vaya a hacer uso de él. Es esencial que el operador posea una idea acerca del grado de confianza que puede otorgarle al resultado. Desafortunadamente, toda medición de una magnitud física está sujeta a un grado de incertidumbre y el experimentador sólo puede pretender alcanzar una aproximación aceptable al valor verdadero de la cantidad. Es una tarea importante, aunque difícil, evaluar la incertidumbre que afecta a toda medición.

Todas nuestras medidas son afectadas por la incertidumbre, que nunca puede eliminarse completamente. Por lo general se desconoce el valor verdadero de cualquier cantidad, pero podemos evaluar la magnitud del error cometido al realizar la medida. Es posible establecer los límites, dentro de los cuales está comprendido el valor verdadero de la cantidad medida a un nivel dado de probabilidad.

Entonces para evaluar los resultados debemos establecer la exactitud y la precisión de nuestros datos.

- **Exactitud** mide la concordancia entre el resultado y el valor verdadero. Se expresa en función del error. El error absoluto **E** de una medida se expresa como **E = x<sub>i</sub> - x<sub>v</sub>**, donde x<sub>i</sub> es el valor observado y x<sub>v</sub> es el valor verdadero. Otra forma muy empleada

para evaluar el error es el error relativo  $E_r \% = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100$ .

### Tipos de errores en datos experimentales

Los errores que acompañan a la realización de un análisis pueden clasificarse según su origen en dos categorías:

**Determinados:** son los que pueden atribuirse a causas y se pueden identificar y corregir. Estos errores hacen que las medidas repetidas sean todas altas o todas bajas.

Las causas de estos errores pueden ser:

- a) Instrumentales: son causados por imperfecciones de los aparatos de medida, inestabilidades de las fuentes de alimentación, etc. Por ejemplo, utilizar una bureta o pipetas que hayan sido calentadas a temperaturas diferentes a la indicada por el fabricante. Se puede corregir calibrando el material a la



temperatura del laboratorio. Otro ejemplo puede ser el de un pHmetro que se ha calibrado con un buffer cuyo valor no era 7 y se corrige con una nueva calibración.

- b) De método: se deben al comportamiento no ideal de los reactivos y de las reacciones involucradas en el análisis. Ejemplo: el pequeño exceso de reactivo valorante necesario para hacer visible el cambio de color del indicador en el punto final de titulación. Se corrigen empleando un blanco.
- c) Personales: detección del cambio de color del indicador, enrase de material volumétrico, trasvase de la muestra, errores de lectura, de copiado, etc. Se corrigen con la práctica.
- d) Craso: son personales pero se atribuyen al descuido. Son aleatorios, ocurren pocas veces. Ejemplo: perder parte de la muestra por salpicaduras, en estos casos se debe desechar ese análisis y repetirlo. Se corrigen con autodisciplina. Otros ejemplos de errores crasos son aquellos debido a imprevistos como cortes de luz o agua durante el análisis.

**Indeterminados:** son errores accidentales, debidos al azar, los cuales se pueden reducir pero nunca eliminar. Estos errores pueden ser altos o bajos. Ejemplo: el error cometido al leer en una escala, ruido en un instrumento, etc. Estos errores son los limitantes definitivos de las determinaciones experimentales. Por ello no debe sorprendernos que en un conjunto de valores, sólo algunos coincidan.

- **Precisión:** Describe la reproducibilidad de los resultados, es decir la concordancia entre dos o más medidas hechas exactamente de la misma manera. Por lo general se toma como valor de la medida, el **valor medio ó media aritmética ó promedio** (son sinónimos):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{N}$$

También puede emplearse la mediana, que está representado por el valor que queda en el medio, una vez que se han ordenado de mayor a menor todas las repeticiones.

Ejemplo: Determinación de cloruro

Muestra	% de cloruro	Desvío respecto a la media
1	24,39	0,10
2	24,28	0,01
3	24,20	0,09
<b>Valor medio</b>	<b>24,29</b>	
<b>Mediana</b>	<b>24,28</b>	



En la práctica se hacen mediciones repetidas (**replicados**) de una misma determinación ya que la **confianza** con que se puede sostener un resultado aumenta si se aumenta la **reproducibilidad**. Así debemos calcular el desvío.

En el ejemplo, se realizan tres medidas para la determinación de cloruro (1, 2, 3). Vemos que la diferencia entre el valor más alto y el más bajo de % de cloruro es de 0,19. Si no disponemos de información adicional que nos permita descartar alguna medida, tomamos el valor medio, en este caso 24,29.

Luego calculamos los desvíos respecto a la media (el valor de la medida menos el valor medio) y los promediamos. En este caso el promedio de los desvíos respecto al valor medio es 0,07. El resultado lo expresamos como:

$$\% \text{Cl}^- = 24,29 \pm 0,07$$

Como puede observarse, no tengo en cuenta el signo, y la expresión utiliza el símbolo  $\pm$ .

**Resumiendo:** La **exactitud** mide la concordancia entre el resultado y el valor verdadero, mientras que la **precisión** indica la concordancia entre varios resultados medidos de la misma manera. La **precisión** se determina simplemente repitiendo la medida. La exactitud no puede determinarse con rigor pues el valor verdadero de una cantidad no se conoce nunca, se usa un valor aceptado. Resulta pues que la **exactitud** de una medida sólo puede evaluarse si se dispone del **valor verdadero** o aceptado. En cambio, dado un grupo de medidas siempre puede expresarse su **precisión**.



## Clasificación de los métodos de análisis cuantitativo.

En función de la magnitud que se mide, los métodos de análisis cuantitativo pueden clasificarse en:

- Métodos gravimétricos: Se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado con él.
- Métodos volumétricos: Se mide el volumen de una solución que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito.
- Métodos espectrofotométricos: Se basan en la medida de la interacción existente entre la radiación electromagnética y los átomos o moléculas del analito.
- Métodos electroanalíticos: Se miden las propiedades eléctricas, como el potencial, la intensidad, la resistencia y la cantidad de electricidad.
- Otros métodos: Se miden diferentes propiedades de la muestra que brindan información sobre la composición y cantidad del analito:
  - Espectroscopía de masa: relación carga-masa
  - Radioquímicos: velocidad de desintegración
  - Térmicos: calor de reacción
  - Velocidad de reacción
  - Actividad óptica