



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
CENTRO UNIVERSITARIO GÁLVEZ



**UNL**VIRTUAL

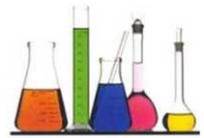
Tecnatura Universitaria en Biocombustibles

Química Analítica



Introducción a la Química Analítica

Docente  
**María Soledad Caballero**



## **Tema 1: Introducción a la Química Analítica**

La **Química Analítica** es la rama de la Química que tiene como finalidad el estudio de la composición química de un material o muestra, mediante diferentes métodos. Se divide en Química analítica cuantitativa y Química analítica cualitativa. Dentro de la Química Analítica se incluye el **Análisis Químico** que es la parte práctica que aplica los métodos de análisis para resolver problemas relativos a la composición y naturaleza química de la materia.

Los ámbitos de aplicación del Análisis Químicos son muy variados, en la industria destaca el control de calidad de materias primas y productos terminados; en los laboratorios certificados de análisis quienes aseguran las especificaciones de calidad de las mercaderías; en el campo de la medicina, los análisis clínicos facilitan el diagnóstico de enfermedades.

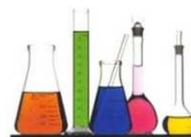
La Química Analítica es, por tanto, el estudio de cómo ensayamos esos materiales para averiguar su composición elemental y molecular. El poder determinar la composición química de sólidos, líquidos, gases, disoluciones y cualquier otro material nos permite comprender sus características y así poder evaluar sus usos o quizás descubrir de donde vinieron o dónde han estado.

La Química Analítica no solo nos permite resolver problemas específicos sino también descubrir mejores métodos para conseguirlo.

### **1- Objetivos y campo de actuación de la química analítica**

La química analítica se ocupa de la separación, identificación y determinación de la composición relativa de una muestra de materia. El análisis cualitativo identifica químicamente a las especies que hay en la muestra. El análisis cuantitativo establece la cantidad relativa de una o más de estas especies, o analitos, en términos numéricos. Para poder realizar el análisis cuantitativo es necesario contar primero con información cualitativa. Tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo precisan de una fase de separación.

- Desde los tiempos de Wilhelm Ostwald (1894) la Química Analítica a pasado de ser un arte a ser una ciencia con aplicaciones en la industria, medicina y en todas las ciencias. A modo de ilustración podemos citar:
- Poder determinar la efectividad de los sistemas de control de contaminación de los gases de escape de los automóviles (Determinar óxido de nitrógeno y monóxido de carbono).
- Diagnosticar enfermedades tiroideas a través de la medición cuantitativa de calcio iónico en suero.



- Determinar cuantitativamente la cantidad de nitrógeno en alimentos para establecer su contenido en proteínas.
- El análisis de acero durante su fabricación permite ajustar las concentraciones de carbón, níquel y cromo, para alcanzar la fuerza, dureza, resistencia a la corrosión y ductibilidad deseada.
- El contenido en mercaptano del gas de ciudad se mide de forma continua para asegurar que el gas tiene el suficiente olor desagradable, para servir de aviso ante cualquier fuga peligrosa.
- En la agricultura moderna se establecen las pautas de fertilización e irrigación a través de análisis cuantitativos de la planta y del suelo.
- Las medidas cuantitativas de potasio, calcio e iones sodio en los fluidos corporales fisiológicos permiten estudiar el papel que estos iones tienen en la conducción de impulsos nerviosos y la contracción y relajación de los músculos.
- Los químicos estudian los mecanismos de las reacciones químicas, a partir de estudios sobre las velocidades de reacción midiendo cuantitativamente en intervalos de tiempo iguales, el consumo de reactivos o la formación de productos en una reacción química
- Las medidas cuantitativa analíticas juegan un rol importante en muchas áreas de investigación en Química, Biología, Geología y otras ciencias.

## 2- Clasificación de la Química Analítica

La química analítica se puede dividir en dos áreas:

1. Análisis cualitativo
2. Análisis cuantitativo

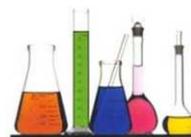
El **análisis cualitativo** nos permite identificar sustancias. A través de él podemos determinar qué elementos o compuestos están presentes en una muestra.

El **análisis cuantitativo** nos permite determinar la cantidad de una sustancia en particular que se encuentra presente en una muestra.

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan a través de dos medidas, la primera es determinar el peso o volumen de la muestra a analizar y la segunda es la medida de una cantidad que es proporcional a la cantidad de analito que hay en la muestra.

De acuerdo a la forma de medir la cantidad de analito presente en la muestra, los químicos clasifican los métodos analíticos en función de la naturaleza de esta última medida.

1. Métodos gravimétricos: se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado químicamente con el que se determina.
2. Métodos volumétricos: se mide el volumen de una solución que contiene el suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito.



3. Métodos electroanalíticos: involucran la medida de propiedades eléctricas como el potencial, la intensidad, resistencia y la cantidad de electricidad.

4. Métodos espectroscópicos: se realiza la medida de la interacción existente entre la radiación electromagnética y los átomos o moléculas de analito, o bien en la producción de tales radiaciones por el analito.

5. Existen otros métodos entre los que se incluyen la medida de propiedades como la relación carga – masa (espectroscopia de masa), velocidad de desintegración radioactiva, calor de reacción, velocidad de reacción, conductividad térmica, actividad óptica e índice de refracción.

### **3- Pasos de un análisis cuantitativo típico**

Cuando nos planteamos un problema analítico hay una secuencia general de pasos que debemos seguir para obtener una solución del mismo. Estos pasos los podemos resumir en el siguiente cuadro esquemático:

3.1- Definir el problema y la información que se necesita.

3.2- Selección de un método de análisis

La elección a veces se hace muy difícil y requiere de una gran experiencia e intuición por parte del analista. Lo primero a tener en cuenta es la exactitud que se requiere, no dejando de lado el costo del análisis.

3.3- Muestreo

Para obtener información significativa de un análisis la muestra que se obtenga debe reproducir fielmente la totalidad del material de donde se obtuvo.

3.4- Preparación de una muestra de laboratorio

Por ejemplo, en el caso de muestras sólidas, estas se muelen para disminuir el tamaño de partícula, se mezcla para asegurar la homogeneidad, y se almacenan durante largos períodos de tiempo antes de que el análisis se lleve a cabo. Durante este proceso la muestra puede absorber o desorber agua y esto debe corregirse para que no afecte la determinación.

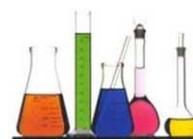
3.5- Definir los replicados

En los análisis se utilizan varias muestras o replicados, cuyos pesos o volúmenes se deben medir cuidadosamente utilizando balanza analítica o aparatos volumétricos de precisión. La repetición mejora la calidad de los resultados y suministra una medida confiable.

3.6- Preparación de disoluciones de una muestra

En muchos análisis es necesario disolver la muestra. Idealmente el disolvente debería disolver a toda la muestra de forma rápida y por completo. Se debe tener cuidado que no se produzcan pérdidas del analito durante la disolución.

3.7- Eliminación de interferencias



Las propiedades que se miden en un análisis químico son características de un grupo de elementos o compuestos. Aquellas especies diferentes del analito que afectan a la medida final se conocen como interferencias. Antes de hacer la medición se debe diseñar un esquema para aislar los analitos de las interferencias.

### 3.8- Calibrado y medida

Todos los resultados analíticos dependen de una medida final  $X$  de una propiedad física del analito. Esta propiedad debe variar de forma reproducible y conocida con la concentración del analito. Idealmente, la medida de la propiedad física debe ser directamente proporcional a la concentración.

### 3.9- Cálculo de los resultados

Calcular las concentraciones de analito a partir de los datos experimentales es una tarea sencilla e inmediata utilizando calculadoras y ordenadores modernos.

### 3.10- Evaluación de los resultados y estimación de su fiabilidad.

Para completar los resultados analíticos debemos realizar una estimación de su fiabilidad.

## **4- Errores en Análisis Químico – Tratamiento de Datos Analíticos**

### **4.1- ERRORES EN ANÁLISIS QUÍMICO**

Es imposible realizar un análisis químico de forma que los resultados estén totalmente libres de errores o incertidumbres. El objetivo es mantener estos errores a niveles tolerables y estimar su magnitud con una exactitud aceptable.

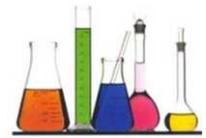
El verdadero valor de cualquier magnitud por lo general no se conoce, sin embargo, es posible evaluar la magnitud del error probable cometido al realizar una medida. O sea, podemos establecer límites dentro de los cuales está comprendido el verdadero valor de la cantidad medida a un nivel dado de probabilidad.

En general, en cualquier análisis químico, se realizan de dos a cinco mediciones de una muestra, aplicando el mismo procedimiento. Los resultados individuales de una serie de mediciones rara vez son idénticos razón por la cual se toma el valor central de una serie de forma tal que será más fiable que cualquiera de los resultados individuales.

### **4.2- PRECISIÓN Y EXACTITUD EN EL ANÁLISIS QUÍMICO**

En una determinación cualitativa es precisa una laboriosa y en algunos casos difícil interpretación de los espectros obtenidos. Esta operación requiere el uso de tablas y gráficas que conducen la sistemática interpretativa hasta llegar a resultados finales. En muchos casos, una única técnica instrumental no conduce a un resultado cualitativo definitivo, sino que es preciso emplear varias técnicas para hacer un estudio completo de la molécula.

En una determinación cuantitativa, los valores numéricos suministrados por la medida final están directamente relacionados con la cantidad de las especies presentes en la muestra.



Sin embargo, en la mayoría de los casos los datos necesitan de un tratamiento matemático, en el cual hay que incluir el estudio estadístico necesario para comprender el verdadero significado de los valores obtenidos. Si lo que se pretende es resaltar la influencia de una determinada variable en un proceso determinado, el cálculo del error experimental resulta definitivo para conocer si esa influencia es real o, por el contrario, está dentro del error experimental.

En definitiva, volviendo a la necesidad del estudio estadístico, resaltar que éste permite conocer el grado de precisión y exactitud, es decir, la fiabilidad que merece el análisis llevado a cabo: Precisión describe la reproducibilidad de los resultados, es la coincidencia de los resultados de las mediciones efectuadas de un parámetro sobre una misma muestra y empleando el mismo método. La precisión de un método se obtiene simplemente repitiendo la medición. Para describir la precisión de un conjunto de datos se usan tres parámetros estadísticos, desviación estándar, varianza y coeficiente de variación.

Exactitud es el grado de coincidencia del valor real del parámetro examinado y el valor medio experimental obtenido. La determinación de la exactitud de un análisis requiere la preparación de muestras de concentraciones conocidas o la colaboración de varios laboratorios para el análisis de la misma muestra (control inter laboratorios).

Un método analítico se considera razonablemente exacto si sus resultados están dentro del  $\pm 10\%$  de variación. La exactitud se expresa en términos de error absoluto o de error relativo.

Por otra parte, un programa de control de calidad interno de un laboratorio requiere la correcta calibración del instrumento y del método analítico utilizados para garantizar la exactitud (muestras de control y blancos, sistemas estándar) así como la realización de análisis de series duplicadas para controlar la precisión.

En la siguiente Figura se muestra una visualización de los conceptos de precisión y exactitud que puede ayudar a su comprensión.

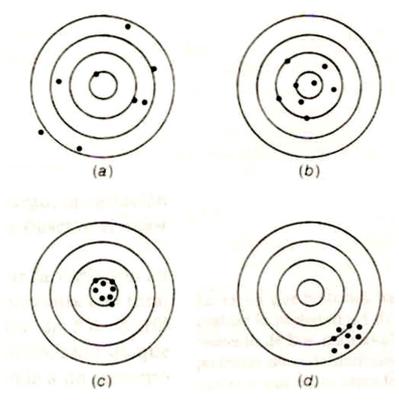
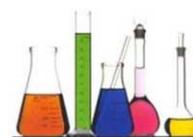


Figura: Precisión y Exactitud

- (a) Método impreciso e inexacto
- (b) Método impreciso y exacto
- (c) Método preciso y exacto
- (d) Método preciso e inexacto

**4.3- TIPOS DE ERROR EN DATOS EXPERIMENTALES**

Los análisis químicos están afectados al menos por dos tipos de errores:



### **1. Error indeterminado:**

Determina que los datos se dispersen más o menos simétricamente alrededor del valor medio. La precisión de los datos es un reflejo de los errores indeterminados de un análisis.

### **2. Error determinado o sistemático:**

Determina que la media de una serie de datos difiera del valor aceptado.

### **3. Error craso:**

Ocurren sólo en raras ocasiones y con frecuencia son grandes, llevando a resultados aberrantes.

### **4. Errores Determinados o Sistemáticos**

Los errores determinados tienen un origen definido que normalmente se puede identificar. Las medidas repetidas son todas altas o todas bajas, dado que son unidireccionales.

Dentro de los errores determinados tenemos:

#### **\*Errores instrumentales**

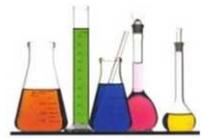
Causados por imperfecciones de los aparatos de medida e inestabilidades de sus fuentes de alimentación. Todos los aparatos de medidas son fuentes de error: pipetas, buretas, matraces, instrumentos electrónicos. Estos errores son detectables mediante el calibrado y, por lo general, se corrigen.

#### **\*Errores de método**

El comportamiento químico o físico no ideal de los reactivos y de las reacciones en las que se basa un análisis puede introducir errores determinados de método (lentitud de algunas reacciones, no integridad de otras, inestabilidad de algunas especies, no especificidad de la mayoría de los reactivos, existencia de reacciones colaterales, etc.). Los errores inherentes a un método son difíciles de detectar, y por tanto son los más serios de los tres tipos de errores determinados. El mejor método de estimar un error determinado en un método analítico es mediante el uso de Muestras Estándares de Referencia (SRM) que son materiales que contiene uno o más analitos con niveles de concentración perfectamente conocidos. También son útiles para detectar ciertos tipos de errores constantes las determinaciones de blancos, con ellos se revelan errores introducidos por especies interferentes que contaminan los reactivos y los recipientes empleados y también pueden utilizarse para corregir los errores que se cometen al medir el volumen de reactivo necesario para que el indicador cambie de color en el punto final de la valoración.

#### **\*Errores personales**

Prácticamente todas las mediciones exigen que el analista emita un juicio. Por ejemplo, determinar la posición de una aguja entre dos divisiones de una escala, percibir el color de una disolución en el punto final de una valoración, o el menisco en una bureta o pipeta. Por lo general estos tipos de juicios están sujetos a errores sistemáticos y unidireccionales. Una fuente universal de error personal son los prejuicios o predisposiciones personales, muchos de nosotros, en forma inconsciente,



tenemos predisposición leer la escala en una dirección que mejore la precisión de las medidas, o estimamos un valor verdadero y hacemos que los resultados sean cercanos a ese valor, podemos preferir los números pequeños a los altos o los impares a los pares y nos lleva a estimar la posición de una aguja o la lectura de un menisco hacia el número preferido, etc. Las lecturas digitales de los aparatos eliminan las predisposiciones personales dado que no hay que emitir un juicio al hacer la medida, además pueden minimizarse teniendo cuidado y autodisciplina

Los errores determinados pueden ser *constantes* o *proporcionales*.

La magnitud de un error constante no depende del tamaño de la cantidad medida y afecta más a medida que disminuye el tamaño de la muestra. Un ejemplo de este es el exceso de reactivo empleado para que se produzca el cambio de color en una valoración.

Los errores proporcionales aumentan o disminuyen de forma proporcional al tamaño de la muestra a analizar. Un ejemplo de este tipo de error es la presencia de interferentes que contaminan la muestra.

#### **5- Errores Crasos**

La mayoría de estos errores son personales y atribuibles a descuidos, pereza o ineptitud. Fuentes de errores pueden ser equivocaciones en cálculos, no leer la escala de frente, invertir un signo, perder muestra, cuando se interrumpe la luz, etc.

#### **6- Errores Indeterminados**

Los errores indeterminados o sistemáticos los causa el gran número de variables incontroladas que intervienen en cualquier medida física o química. Hay muchas fuentes de error indeterminado pero ninguna se puede identificar o medir porque la mayoría son tan pequeñas que son indetectables.

### **7- TRATAMIENTO ESTADISTICO DE MUESTRAS FINITAS**

Después que se buscaron los errores determinados hasta donde fue posible y se tomaron todas las precauciones y se aplicaron las correcciones, se encuentra que las fluctuaciones restantes en los datos son, por naturaleza, al azar. Los resultados o datos dispersos de una manera al azar se analizan mejor por medio de las poderosas técnicas de la estadística. Nuestro objetivo será ahora mostrar cómo se aplica un pequeño número de estas técnicas y qué información nos proporcionan, más allá de lo que se puede observar o concluir con una inspección simple de los datos.

#### ***Ordenamiento de datos.***

Los datos son colecciones de cualquier cantidad de observaciones relacionadas. Una colección de datos se conoce como conjunto de datos, y una sola observación es un punto de dato.

Para que los datos sean útiles, necesitamos organizar nuestras observaciones, de modo que podamos distinguir patrones y llegar a conclusiones lógicas.

Existen muchas formas de organizar los datos. Podemos sólo coleccionarlos y mantenerlos en orden; o si las observaciones están hechas con números, entonces



podemos hacer una lista de los puntos de dato de menor a mayor según su valor numérico.

El objetivo de organizar los datos es permitirnos ver rápidamente algunas de las características de los datos que hemos recogido: el alcance (los valores mayor y menor), patrones evidentes, alrededor de qué valores tienden a agruparse los datos, qué valores aparecen con mayor frecuencia, etc.

Al plantear un estudio estadístico, debemos definir claramente la población objeto de análisis. Si se trabaja con muestras, definir las condiciones que deben reunir antes de extraerlas. Especificar qué se va a medir, las unidades a usar y la forma de registro.

La ordenación de datos es una de las formas más sencillas de presentarlos y lo más común es ordenarlos en forma ascendente o descendente.

Ventajas:

Podemos notar rápidamente los valores mayor y menor de los datos.

Podemos dividir fácilmente los datos en secciones.

Podemos ver si algunos de los valores aparecen más de una vez en ese ordenamiento.

Podemos observar la distancia entre valores sucesivos de datos.

#### **5.1- Criterios para descartar un dato**

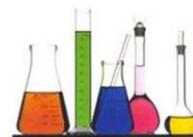
Cuando una serie de datos contiene un valor discrepante, que se ve que difiere excesivamente de la media, se debe decidir entre retener o rechazar el resultado.

Se han desarrollado varios procedimientos estadísticos para suministrar criterios de rechazo o retención de discrepantes, nosotros adaptaremos el Test Q. Estos test suponen que la distribución de datos de la población es normal o Gaussiana, pero para que esto ocurra debemos tener más de 50 resultados, en consecuencia estos test se deben usar con precaución para pequeñas series de datos.

## **8- QUIMIOMETRÍA**

La automatización y computación de los equipos de laboratorios de análisis ha llevado consigo diversas consecuencias; entre ellas, la rápida adquisición de gran cantidad de datos respecto a cualquier análisis químico. Ahora bien, se sabe que la posesión de dichos datos dista, muchas veces, de proporcionar respuestas adecuadas. Obtener datos no es sinónimo de poseer información; se deben interpretar y colocarlos en el contexto adecuado para convertirlos en información útil para el usuario. La quimiometría es la disciplina que tiene esta finalidad.

La quimiometría trata, específicamente, de todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información. La quimiometría utiliza métodos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica formal para conseguir sus fines. Por todo ello, la quimiometría se sitúa en un campo interdisciplinar, que pese a que sus métodos y herramientas



proceden de otros campos, los fines están ligados a la química y sus éxitos proceden de los problemas químicos que sea capaz de resolver.

Un análisis no está completo hasta que los resultados se han expresado de tal forma que su significado se comprende inequívocamente y puede establecerse relación con el propósito buscado. La identificación y caracterización de un sistema material precisa observar si los resultados obtenidos son correctos y si se corresponden con las propiedades fisicoquímicas del mismo.

En conclusión:

**Quimiometría:** disciplina química que utiliza matemáticas, estadística y lógica formal para:

- Diseñar o seleccionar procedimientos experimentales optimizados
- Proporcionar información química relevante analizando datos químicos
- Obtener conocimientos sobre sistemas químicos

Es la ciencia que relaciona medidas hechas sobre un sistema o proceso químico, con el estado del sistema mediante la aplicación de métodos estadísticos o matemáticos.

## 9- Cifras significativas

Por definición, cifras significativas de un número son todos los dígitos seguros más el primer dígito no seguro.

Ejemplo: pesamos un objeto en una balanza analítica (precisión 0,001 g), las cifras 8,738 pueden leerse con seguridad. El cuarto decimal se estima al leer en la escala de aguja o vernier y el peso final se lee como 8,7381. El último dígito es incierto. En esta pesada los 5 dígitos son cifras significativas.

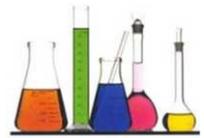
Al expresar datos analíticos es muy importante utilizar sólo cifras significativas.

El dígito cero puede o no ser una cifra significativa, dependiendo de su función dentro del número. Si en una bureta leemos 10,02 ml, los dos ceros son cifras significativas. Si al mismo volumen lo expresamos como 0,01002, seguimos teniendo cuatro cifras significativas como en el caso anterior. Los ceros terminales si son significativos. Si pesamos 8,750 g tenemos cuatro cifras significativas pero si pesamos 24,0 g jamás debemos escribir 24,00, los dos últimos ceros no son significativos.



En resumen:

ETAPA		ANÁLISIS QUÍMICO	HABILIDADES NECESARIAS
ETAPA PRE ANALÍTICA	Definir el problema	DEFINIR LA INFORMACIÓN QUE SE NECESITA ↓	Conocimiento de los análisis y buen juicio
	Toma y preparación de la muestra	SELECCIONAR EL MÉTODO ANALÍTICO ↓	
		OBTENER UNA MUESTRA REPRESENTATIVA ↓	Métodos de muestreo y estadística
		PREPARAR UNA MUESTRA DE LABORATORIO ↓	Química Descriptiva
		DEFINIR LOS REPLICADOS ↓	
		DISOLVER LAS MUESTRAS ↓	
		ELIMINAR INTERFERENCIAS ↓	
ETAPA ANALÍTICA	Proceso de Medida	MEDIR LA PROPIEDAD DEL ANALITO ↓	Métodos de análisis
	Tratamiento de datos	CALCULAR LOS RESULTADOS	
ETAPA POST ANALÍTICA	Tratamiento estadístico de datos	ESTIMAR LA FIABILIDAD DE LOS RESULTADOS ↓	Estadística
	Obtener la solución al problema planteado	INTERPRETAR PARA OBTENER LA SOLUCIÓN AL PROBLEMA	Habilidad y juicio personal



**BIBLIOGRAFÍA:**

Skoog, Douglas; West, Donald y Holler, James. Fundamentos de Química Analítica. 4<sup>º</sup> Edición. Editorial Reverté S.A. España. 2000. ISBN 84-291-7556-3

Apuntes propios de la cátedra