

TEMA 4

INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

Las valoraciones se emplean extensivamente en Química Analítica para la cuantificación de diversas especies químicas. En este tema se describen los principios básicos de las volumetrías y los cálculos implicados en ellas. Los conocimientos adquiridos a través de este tema resultan básicos e imprescindibles para el entendimiento de los siguientes cuatro temas del programa de la asignatura, ya que aquí se tratan los principios que se aplican a cualquier procedimiento volumétrico, para detallar en los siguientes temas los cuatro tipos de métodos volumétricos de acuerdo con el tipo de reacción química implícita en la valoración.

- 1. Definición de análisis volumétrico**
- 2. Terminología**
- 3. Tipos de volumetrías**
- 4. Preparación de disoluciones patrón de reactivo valorante**
- 5. Características de los métodos volumétricos**
- 6. Principios y cálculos en análisis volumétrico**

1. DEFINICIÓN DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

Las valoraciones incluyen un numeroso grupo de procedimientos cuantitativos basados en la medida de la cantidad de un reactivo de concentración conocida, que es consumida por el analito. De acuerdo con la clasificación general de los métodos de análisis (clásicos, instrumentales y de separación) podemos hablar de valoraciones volumétricas y gravimétricas, técnicas a las que generalmente nos referimos con el nombre de volumetrías y gravimetrías, respectivamente.

- En las valoraciones volumétricas se mide el volumen de una disolución de concentración conocida necesario para reaccionar completamente con el analito.
- Las valoraciones gravimétricas se diferencian de las anteriores en que se mide la masa de reactivo en vez de volumen.

Por tanto, un análisis volumétrico es todo aquel procedimiento basado en la medida de volumen de reactivo necesario para reaccionar con el analito. De este modo, al medir de forma exacta el volumen de reactivo, de concentración perfectamente conocida, necesario para reaccionar completamente con el analito, podremos calcular su concentración en la muestra. En lo sucesivo a lo largo de este tema y los siguientes dedicados a análisis volumétrico, nos referiremos al mismo con los términos volumetría y/o valoración, aún teniendo claro la diferencia entre ambos.

En un montaje típico empleado para llevar a cabo una volumetría la disolución de analito se encuentra en un vaso de precipitados o en un matraz Erlenmeyer y la disolución del reactivo en la bureta. El medio de valoración debe ser agitado de forma continua para favorecer el contacto entre las especies reaccionantes, pudiendo agitarse de forma manual, por medio de una varilla, o automática, a través de un agitador magnético.

2. TERMINOLOGÍA

A continuación se definen algunos términos empleados en análisis volumétrico.

Una disolución estándar de reactivo o de agente valorante es una disolución que contiene a la especie química que va a reaccionar con el analito, en una concentración conocida. La concentración de esta disolución ha de conocerse con gran exactitud ya que dicho valor será empleado en el cálculo de la concentración de analito en la muestra.

¿Cómo se lleva a cabo una volumería?. Este tipo de análisis consiste en ir agregando lentamente, a la disolución de analito, la disolución estándar de reactivo

desde la bureta u otro material de precisión dispensador de líquidos, hasta que la reacción entre las dos especies químicas se haya completado.

El punto de equivalencia de una volumetría es un punto teórico que se alcanza cuando la cantidad de valorante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra. El punto de equivalencia es el resultado ideal (teórico) que se busca en toda valoración. Dado que el punto de equivalencia es un resultado teórico, su determinación experimental es imposible, en su lugar podemos estimar su posición al observar un cambio físico relacionado con la condición de equivalencia. A dicho cambio físico se le llama punto final de la volumetría.

Se debe trabajar siempre en aquellas condiciones para las que la diferencia de volumen de valorante entre el punto de equivalencia y el punto final sea mínima. Sin embargo, estas diferencias existen como consecuencia de las limitaciones de los cambios físicos y de nuestra capacidad para detectarlos. Se denomina error de valoración a la diferencia de volumen entre el punto de equivalencia y el punto final.

El modo de minimizar el error de valoración consiste en escoger una propiedad física cuyo cambio sea fácilmente observable (como el cambio de color de un indicador, el pH, etc.), de manera que el punto final esté muy próximo al de equivalencia. La estimación del error de valoración es posible llevarla a cabo a través de la valoración del blanco, que consiste en realizar el mismo procedimiento pero en ausencia del analito, y restando el volumen del blanco al de la muestra.

DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL. Se exponen a continuación los métodos más comúnmente usados para detectar cuando se ha consumido todo el analito en una volumetría:

Como ejemplo de vía instrumental podemos destacar la detección de un cambio brusco de potencial o de intensidad de corriente en las inmediaciones del punto de equivalencia. La monitorización de la absorción de radiación electromagnética es otro ejemplo de vía instrumental para la detección del punto final de una volumetría. Tal es el caso de la valoración de la proteína transportadora de hierro llamada transferrina con hierro como valorante. La transferrina sin hierro se llama apotransferrina y es incolora. Cada molécula de apotransferrina se une a dos iones de Fe(III), siendo el producto de esta reacción de color rojo, con un máximo de absorbancia a 465 nm. Dado que la absorbancia es proporcional a la concentración de hierro unido a la proteína, es posible seguir el curso de la valoración de una cantidad desconocida de apotransferrina con una disolución estándar de Fe(III).

Los turbidímetros, monitores de temperatura, refractómetros, medidores de corriente y de conductividad son otros instrumentos que también se emplean para detectar el punto final de una valoración.

Con diferencia, la forma más común de observar el punto final de una volumetría es agregar un indicador químico a la disolución de analito para producir un cambio físico observable cerca del punto de equivalencia. Entre los cambios típicos de los indicadores se incluyen la aparición o desaparición de color, cambio de color, o aparición o desaparición de turbidez.

Los indicadores pueden clasificarse de acuerdo al tipo de reacción química de valoración en la que se empleen; sin embargo, es necesario considerar que existe gran número de indicadores cuyos cambios de color pueden ser provocados por varias causas, por ejemplo existen indicadores que cambian de color por variación del pH, pero también lo pueden hacer sufriendo reacciones de oxidación-reducción, lo que significa que estas especies pueden emplearse tanto como indicadores ácido-base como también como indicadores redox.

Una curva de valoración es una representación gráfica de la variación de la concentración de uno de los reactivos de la valoración (analito o valorante) con respecto al volumen de valorante añadido al medio de valoración. Ya que las concentraciones de reactivo y analito varían en varios órdenes de magnitud, resulta muy útil representar en el eje de ordenadas la función p de la concentración, en vez de la concentración.

En toda curva de valoración pueden distinguirse dos regiones perfectamente diferenciadas, ya que se hallan separadas por el punto de equivalencia. A la región que comprende todos los volúmenes de valorante inferiores al correspondiente al del punto de equivalencia se le llama zona de pre-equivalencia, mientras que la zona de post-equivalencia incluye todos los valores de volumen de valorante superiores al del punto de equivalencia.

Según la forma de la curva de valoración podemos distinguir dos tipos:

- En las curvas sigmoideas las observaciones importantes se hallan en una pequeña región (normalmente de $\pm 0,1$ a $\pm 0,5$ mL) en torno al punto de equivalencia. En este tipo de curvas se representa la función p del analito (o del reactivo) como función del volumen de reactivo.
- En las curvas de segmento lineal las observaciones importantes se realizan a ambos lados y bien alejadas del punto de equivalencia. Las medidas cerca del punto de equivalencia se evitan. En estas curvas, en el eje de ordenadas

se representa la lectura de señal analítica en un instrumento que es directamente proporcional a la concentración de reactivo o de analito.

Las curvas sigmoideas presentan las ventajas de rapidez y utilidad. Las curvas de segmento lineal son especialmente útiles para reacciones químicas que se completan solamente en presencia de un exceso considerable de analito o de reactivo.

Para trazar la curva de valoración, en primer lugar se estudia como varían las concentraciones de valorante y/o analito a lo largo de la valoración y se aplican las ecuaciones adecuadas que predicen la curva de valoración bajo estudio.

Existen al menos dos razones importantes para saber calcular como se trazan las curvas de valoración:

- Ayudan a comprender las reacciones químicas que tienen lugar en cada momento de la valoración.
- Aprender a controlar las condiciones experimentales que influyen en la calidad de una valoración. Por ejemplo, en las volumetrías ácido-base es necesario conocer el pH en el punto de equivalencia para seleccionar el indicador apropiado.

3. TIPOS DE VOLUMÉTRÍAS

Las volumetrías se pueden clasificar de acuerdo con la naturaleza de la reacción química de valoración en volumetrías ácido-base, de oxidación-reducción, de complejación y de precipitación.

No todas las reacciones químicas pueden ser empleadas como reacciones de valoración, es necesario que la reacción sea:

- Sencilla: La reacción entre el analito y el valorante debe ser simple, ya que es la base de los cálculos para la obtención del resultado final.
- Rápida: para llevar a cabo la volumetría en poco tiempo, de lo contrario sería necesario esperar cierto tiempo tras cada adición de valorante, resultando un método poco práctico.
- Estequiométrica: para los cálculos ha de existir una reacción definida.
- Completa: permitiendo así realizar los cálculos.

Además de estos cuatro requisitos básicos relativos a la reacción química de valoración, para poder llevar a cabo la valoración ha de disponerse de una disolución

patrón del reactivo valorante, un sistema de detección del punto final y material de medida exacta (buretas, pipetas aforadas y balanzas analíticas).

Si atendemos al procedimiento seguido para el desarrollo de la valoración podemos distinguir principalmente tres tipos de volumetrías:

- En una valoración directa el valorante se añade a la disolución del analito hasta completar la reacción. Es el tipo de valoración más sencilla y se recomienda su aplicación siempre que sea posible.
- En una valoración por retroceso, también llamada retrovaloración, se añade al analito un exceso conocido del reactivo valorante, y se usa un segundo reactivo estándar para valorar el exceso del primer reactivo. Estas valoraciones se usan principalmente cuando:
 - o el punto final de la valoración por retroceso es más claro que el de la valoración directa.
 - o Cuando se necesita un exceso del 1^{er} reactivo para que se dé por completo la reacción con el analito.
 - o Si la reacción de la valoración directa no es favorable, por ejemplo tiene una cinética lenta.

La valoración de anión oxalato con anión permanganato, valorando el exceso de este último con hierro (II) es un ejemplo de valoración por retroceso.

- Las valoraciones por sustitución, también llamadas por desplazamiento, se basan en la sustitución de un ión por otro. Su campo de aplicación más importante se halla en las valoraciones de complejación de iones metálicos con el ligando EDTA.

4. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES PATRÓN DE REACTIVO VALORANTE

Como se indicó con anterioridad, la disolución de valorante desempeña un papel principal en análisis volumétrico, por lo que su preparación ha de llevarse a cabo con extremo cuidado. Podemos establecer dos modos de preparación:

- Si el reactivo es una sustancia estándar primario la preparación de la disolución se llevará a cabo por el método directo, en el que una cantidad del patrón primario pesada cuidadosamente se disuelve en un disolvente apropiado y se diluye hasta un volumen conocido con exactitud en un matraz volumétrico.
- Por el contrario, si el reactivo no es una sustancia estándar primario es necesario recurrir a la estandarización de su disolución, empleando un reactivo que sí es estándar primario. El valorante que se estandariza con

otra disolución patrón a veces se denomina disolución patrón secundaria. La concentración de una disolución patrón secundaria está sujeta a una mayor incertidumbre que la de una disolución de un patrón primario. Así que siempre será deseable preparar las disoluciones por el método directo. Sin embargo, muchos reactivos carecen de las propiedades requeridas para ser un patrón o estándar primario y por tanto deben ser estandarizadas.

¿Qué requisitos ha de presentar principalmente una sustancia para ser empleada como patrón o estándar primario? Alto grado de pureza, estabilidad atmosférica, ausencia de agua de hidratación (para que la composición del sólido no cambie con las variaciones de humedad), masa molar razonablemente alta (para minimizar el error relativo al pesar la sustancia), solubilidad razonable en el medio de valoración y coste moderado.

El número de compuestos que cumplan o se aproximen a estos siete requisitos es relativamente bajo y solo se dispone comercialmente de un número limitado de patrones primarios. Si el reactivo a emplear es dicromato potásico, carbonato sódico o cualquier sustancia tipo patrón primario, la preparación de sus disoluciones por el método directo es viable. Sin embargo, si el reactivo requerido es por ejemplo hidróxido sódico, que no es una sustancia patrón primario, será necesario su estandarización, que se puede llevar a cabo empleando ftalato ácido de potasio como reactivo y fenolftaleína como indicador.

Una disolución de reactivo valorante, haya sido preparada por el método directo o no, debe cumplir los siguientes requisitos:

- Ser suficientemente estable de modo que sea necesario determinar su concentración sólo una vez.
- Reaccionar rápidamente con el analito para que se minimice el tiempo requerido entre adiciones de reactivo.
- Reaccionar de forma completa con el analito para obtener puntos finales claros.
- Experimentar una reacción selectiva con el analito descrita a través de la ecuación química ajustada.

5. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

En cuanto a las características analíticas de los métodos de análisis volumétrico podemos decir que:

- La selectividad está directamente relacionada con la reacción de valoración y el indicador empleado.
- La sensibilidad se halla restringida a componentes mayoritarios de las muestras.
- La exactitud alcanzada se halla directamente relacionada con las operaciones de pesada y medidas con el material volumétrico; en general se puede afirmar que son bastante exactos.
- La precisión depende de la habilidad del laborante, alcanzándose valores del 2%.
- Además, son métodos relativamente rápidos, sencillos y fácilmente automatizables.

6. PRINCIPIOS Y CÁLCULOS EN ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

En análisis volumétrico, los siguientes principios generales han de ser considerados, siempre que sea posible, con el fin de obtener resultados de calidad:

1. La muestra pesada no debe ser menor de 0,1 g.
2. El volumen de valorante consumido debe encontrarse entre 10 y 20 mL (dependiendo de la escala de la bureta). Si el volumen es muy pequeño el error de lectura y de drenaje de la bureta no será despreciable.
3. El volumen de la disolución de analito no debe ser tan grande como para volver a llenar la bureta para completar la valoración. Eso implicaría un aumento en el error de lectura y drenaje de la bureta.
4. La concentración del reactivo valorante debe seleccionarse de acuerdo con el tamaño de la muestra y el material a emplear.
5. Llevarse a cabo la valoración del blanco del indicador cuando sea posible. Si el valorante ha sido normalizado mediante la misma reacción de valoración de la muestra, el error del indicador queda anulado.
6. El análisis debe fundamentarse en los resultados de al menos tres valoraciones en estrecha concordancia.

En volumetrías directas los cálculos pasan siempre por la condición de equivalencia, para la que en el punto de equivalencia de la valoración el número de equivalentes químicos de reactivo es igual al de equivalentes químicos de analito. A través de la relación de moles de valorante y analito que reaccionan los cálculos resultan muy sencillos de comprender como se puede apreciar con el ejemplo propuesto en las diapositivas finales de la presentación visual.