PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

QUÍMICA ANALÍTICA I - Curso Teórico 2025

TECNÓLOGO QUÍMICO UTU – UdelaR - UTEC

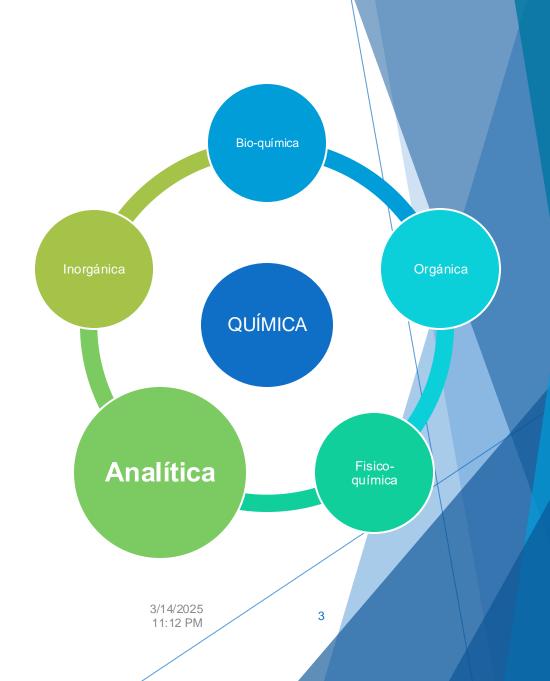
Contenido de la Clase

- ¿Qué es la Química Analítica?
- Alcance de la Química Analítica
- Definición de conceptos
- El proceso analítico
- Procesos, Procedimientos y Protocolos
- Clasificación de Técnicas Analíticas
- Escala de Trabajo
- Magnitudes y Mediciones
- Medida veraz de la concentración de un soluto en solución
- Paréntesis: normalidad

Química Analítica, ¿qué es?

Disciplina científica que permite

- obtener información química de la materia,
- interpretar dicha información,
- > y a partir de ella tomar decisiones relevantes.



Química Analítica

"La Química Analítica es una **disciplina metrológica** dirigida a desarrollar, optimizar y aplicar **procesos de medición** para obtener información (bio) química **de calidad** de sistemas naturales y / o artificiales de forma de cumplir los requisitos de **información** y facilitar la **toma de decisiones** bien fundadas y **oportunas** en el ámbito científico, técnico, económico y social."

Miguel Valcárcel, Anal Bioanal Chem (2016) 408:13-21.

"La Química Analítica es una disciplina científica que desarrolla y aplica métodos, instrumentos y estrategias para obtener información sobre la composición y naturaleza de la materia en el espacio y el tiempo, así como sobre la validez de estas medidas, es decir, su incertidumbre, validación y / o trazabilidad a estándares fundamentales."

IUPAC División Química Analítica

Química Analítica y Análsis Químico

QUÍMICA ANALÍTICA:

- Mejora de los métodos analíticos existentes.
- Extensión del alcance de los métodos analíticos a nuevas muestras.
- Desarrollo de nuevos métodos analíticos para medir fenómenos químicos.

ANÁLISIS QUÍMICO:

- Aspecto aplicado de la química analítica para problemas concretos.
- Ensayos de rutina.

Alcance de la Química Analítica













3/14/2025 11:12 PM

Analizar vs. Determinar

ANALIZAR

 Estudiar la materia en forma analítica

- -Analizar cualitativamente el agua de un pozo.
- -Analizar cuantitativamente una muestra de sangre.

DETERMINAR

 Averiguar y precisar a partir de los datos que se conocen, estableciendo magnitudes o identidades

- -Determinar la concentración de As en el agua de un pozo.
- -Determinar la presencia de estupefacientes en sangre.

Técnicas y Métodos Analíticos

TÉCNICA

 Proceso fundamental útil para proporcionar información analítica

- -Valoraciones hidrovolumétricas
- -Espectrofotometría
- -HPLC
- -Potenciometría

MÉTODO

 Aplicación específica de una técnica analítica para solucionar un problema

- -Método espectrofotométrico para determinar Pb en sangre
- -Método hidrovolumétrico para determinar Mg y Al en antiácidos

Clasificación de Técnicas Analíticas

TÉCNICAS CLÁSICAS

- Volumetrías
- Gravimetrías

TÉCNICAS INSTRUMENTALES

• Espectrometría, potenciometría, polarimetría, ...





Clasificación de Técnicas Analíticas

Técnicas clásicas:

▶ Involucran transformaciones químicas de los analitos.

Técnicas instrumentales

- ▶ Pueden también involucrar **transformaciones químicas** de los analitos
- Involucran el estudio de la interacción de los analitos con la energía (radiante, eléctrica, etc)

Una determinada técnica puede ser (o no) **destructiva**, según si transforma (o no) irreversiblemente al analito presente en la muestra en otra especie química.

Tipos de Análisis Químico

ANÁLISIS CUALITATIVO

- Identificación de los componentes
- Indica Presencia o Ausencia

ANÁLISIS CUANTITATIVO

- Medición de la concentración/proporción de componentes
- El resultado es un valor numérico con su correspondiente unidad e incertidumbre.

Procesos, Procedimientos y Protocolos

PROCESO

 conjunto de etapas sucesivas a partir del cual se obtiene un resultado.

PROCEDIMIENTO

 instrucciones escritas para aplicar un método

PROTOCOLO

descripción
 específica que
 debe seguirse sin
 modificaciones.

Tabla 4.] Jerarquía de la metodología analítica

	Definición	Ejemplo	
Técnica	Principio científico útil para dar información de la composición.	Espectrofotometría.	
Método	Adaptación bien determinada de una técnica para un propósito de medición seleccionado.	Método de <i>para</i> -rosanilina para la medición de bióxido de azufre.	
Procedimiento	Instrucciones por escrito necesarias para aplicar un método.	ASTM D2914: método estándar de prueba para el contenido de dióxido de azufre en la atmósfera (método West-Gaeke).	
Protocolo Conjunto de instrucciones definitivas que se deben segu sin excepción, si los resultade analíticos han de ser aceptade para un propósito determinad		en la atmósfera (método de para-rosanilina).	

^a Tomado de J. K. Taylor, Anal. Chem., 55(1983) 600A. Publicado en 1983 por la American Chemical Society.

13

MUESTRA

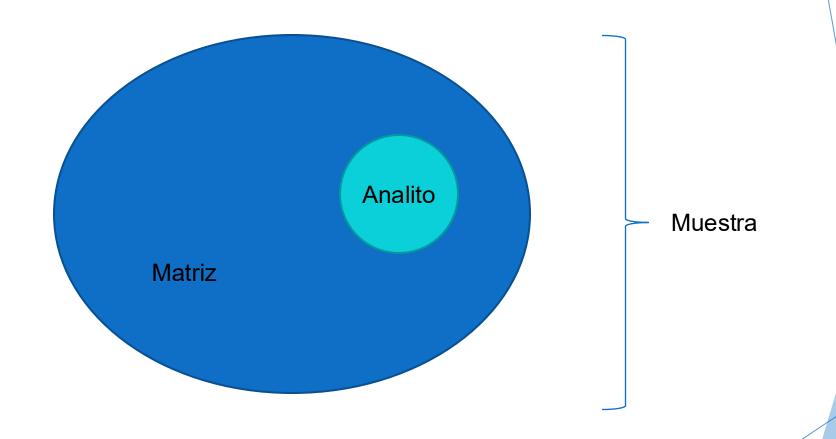
Porción del universo a ser estudiada

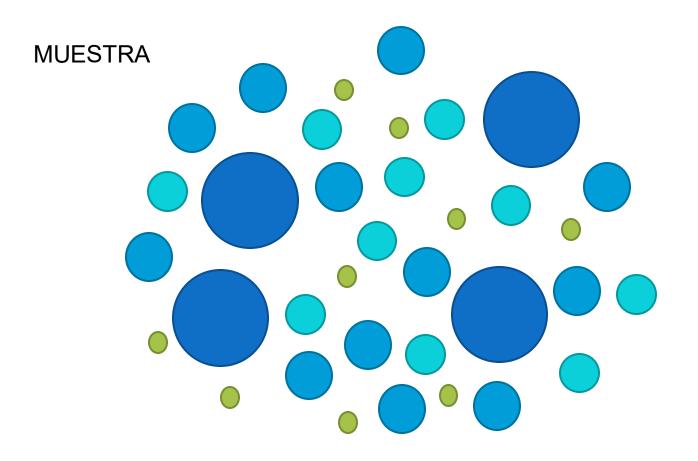
ANALITO

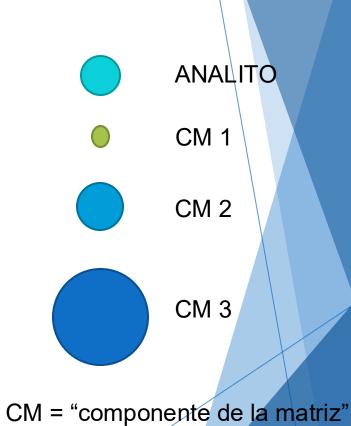
· Componente que se determina en una muestra

MATRIZ

 Conjunto de componentes que acompañan al analito en la muestra



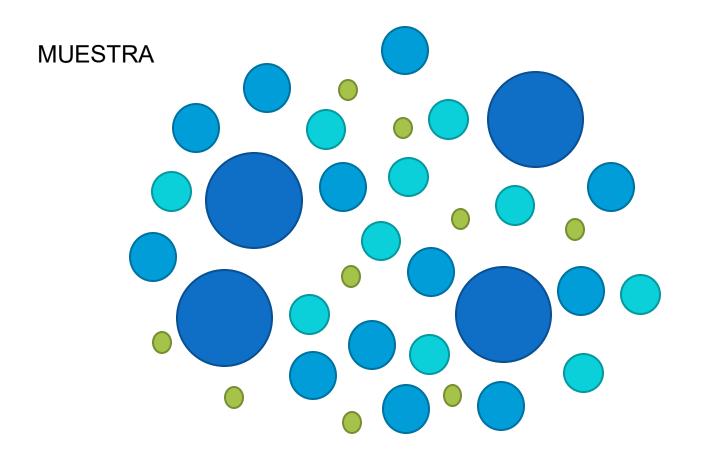




16

3/14/2025

11:12 PM











CM = "componente de la matriz"

Muestras y Analitos

Existen muchas maneras arbitrarias de clasificar a las muestras y los analitos presentes en las mismas. Una de ellas puede ser:

ANALITOS:

- Inorgánicos (Fe, Ca, Na, NO₃-)
- Orgánicos (etanol, ácido ascórbico, ácido acético)
- ▶ *Bioquímicos* (albúmina, anticuerpos anti-HIV, colesterol-LDL)

MUESTRAS:

- De acuerdo a su naturaleza química: inorgánica, orgánica, biológica
- De acuerdo a su origen: muestras naturales (minerales, vegetales, animales), muestras manufacturadas
- ▶ De acuerdo a su **uso**: fármacos, alimentos, aleaciones, lubricantes, etc.

Ejemplos:

- Determinación de etanol en un inyectable
- Determinación de glucosa en sangre
- Determinación de Pb en suelos
- Determinación de azúcares en una gaseosa





EXPLICAR PARA CADA CASO QUÉ ES LA...

- Muestra
- Analito
- Matriz







Escala de trabajo en Química Analítica

Tamaño de la muestra	Tipo de análisis
> 0,1 g	Macro
0,01 a 0,1 g	Semi micro
0,0001 a 0,01 g	Micro
< 0,0001 g	Ultra micro

Concentración de analito	Tipo de componente
100% a 1%	Principal
1% a 0,01% (100 ppm)	Menor
100 ppm a 1 ppb	Traza
< 1 ppb	Ultratraza

Parámetros de los Métodos Analíticos

Intervalo de trabajo:

Intervalo de concentraciones del analito en las cuales se puede aplicar el método con una determinada veracidad y precisión.

Precisión:

Grado de dispersión de medidas repetidas sobre una muestra dada.

Selectividad:

Capacidad del método para discriminar entre diferentes analitos.

Rapidez:

Número de muestras analizadas por unidad de tiempo.

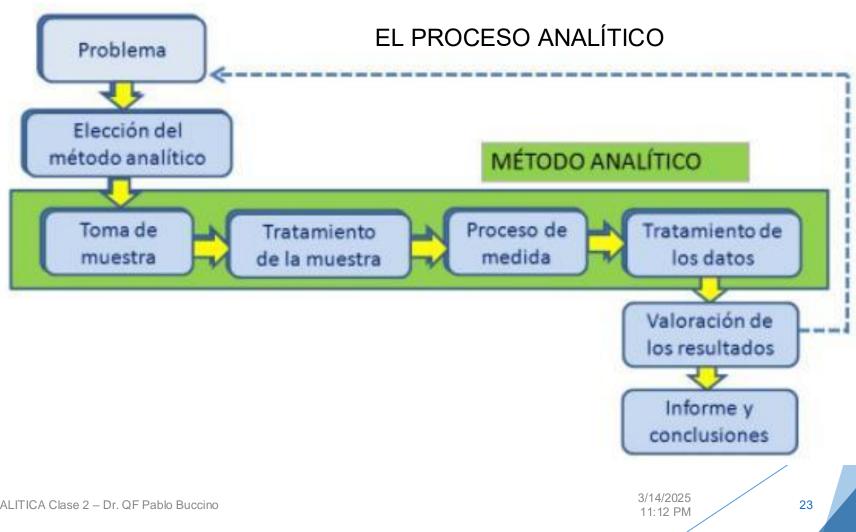
Costo:

Aspectos económicos relacionados con el equipamiento, las sustancias y reactivos necesarios, etc.

Comparación de diferentes Técnicas Analíticas

	Intervalo aproximado (mol/L)	Precisión aproximada (%)	Selectividad	Rapidez	Costo	Usos principales
Gravimetría	10^{-1} - 10^{-2}	0.1	Pobre-moderada	Lenta	Bajo	Inorgánico
Titulometría	10^{-1} - 10^{-4}	0.1-1	Pobre-moderada	Moderada	Bajo	Inorgánico-orgánico
Potenciometría	10^{-1} - 10^{-6}	2	Buena	Rápida	Bajo	Inorgánico
Electrogravimetría, culombimetría	10^{-1} - 10^{-4}	0.01-2	Moderada	Lenta-moderada	Moderado	Inorgánico-orgánico
Voltamperometría	10^{-3} - 10^{-10}	2-5	Buena	Moderada	Moderado	Inorgánico-orgánico
Espectrofotometría	10^{-3} - 10^{-6}	2	Buena-moderada	Rápida-moderada	Bajo-moderado	Inorgánico-orgánico
Fluorometría	10^{-6} - 10^{-9}	2-5	Moderada	Moderada	Moderado	Orgánico
Espectroscopia atómica	10^{-3} - 10^{-9}	2-10	Buena	Rápida	Moderado-alto	Inorgánico-multielem.
Cromatografía	10^{-3} - 10^{-9}	2-5	Buena	Rápida-moderada	Moderado-alto	Orgánico multicomp.
Métodos cinéticos	10^{-2} - 10^{-10}	2-10	Buena-moderada	Rápida-moderada	Moderado	Inorgánico, orgánico, enzimas

El Proceso Analítico



Magnitudes y Mediciones

- ▶ MEDIR: Es determinar el valor de cualquier magnitud de un objeto fisico
- MAGNITUD: cualquier propiedad física de un objeto que puede ser expresada numéricamente.
- MAGNITUDES pueden ser:
 - **Extensivas:** el valor de la magnitud depende de la **cantidad** del objeto a medir
 - Intensivas: el valor de la magnitud no depende de la cantidad del objeto a medir (para poder medirla se require homogeneidad del objeto de medida y equilibrio térmico)

MAGNITUDES: ejemplos

MAGNITUDES EXTENSIVAS	MAGNITUDES INTENSIVAS	
Masa	Densidad	
Volumen	Masa molar	
Cantidad de sustancia	Concentración	
Longitud	Presión	
Corriente Eléctrica	Temperatura	
Intensidad luminosa	Viscosidad	

Magnitudes Fundamentals del SI



Magnitud	Abreviatura	Nombre unidad	Simbolo unidad
tiempo	t	Segundo	S
masa	m	Kilogramo	kg
longitud	1	Metro	m
corriente electrica	i	Amperio	Α
cantidad de sustancia	n	Mol	mol
temperatura termodinamica	T	Kelvin	K
Intensidad luminosa	1	Candela	Cd

"el mol es la unidad SI de cantidad de sustancia de una entidad elemental, la cual puede ser un atomo, molécula, ion, electrón, o cualquier otra partícula o un grupo específico de tales partículas; su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la constante N_A de Avogadro que es $6,02214076 \times 10^{23}$ (*), cuando es expresado en la unidad SI mol⁻¹."

Cantidad De Sustancia

- Es la magnitud fundamental más importante para los químicos.
- También llamada "cantidad química"
- ► Pero usualmente mal llamada "NÚMERO DE MOLES" ("number of moles")

$$n(mol) = \frac{m(g)}{\overline{M}(g/mol)}$$

 $Masa\ Molar = MM, M, \overline{M}, PM, PF$

Repasemos:

- Unidades fundamentales del SI
- Metro(m), Segundo(s), Mol(mol), Kilogramo (kg), Candela (cd), Amperio (A), Kelvin(K)
- Unidades derivadas del SI: ma.sb.kgc.mold.Ke.cdf.Ag
- Metro cúbico (m³), Newton (m.kg.s⁻²), Julio (m².kg.s⁻²), Hercio (s⁻¹), etc.
- Unidades fuera del SI pero aceptadas
- Litro (L = 0.001 m³), Tonelada (t = 1000 kg), minuto (min = 60 s), etc.

Repasemos:

Multiplos y submultiplos de cualquier unidad del SI (basicas o derivadas)

10^	Prefijo	Simbolo	Ejemplo
9	Giga-	G	GW
6	Mega-	M	MW
3	Kilo-	k	kg, km, kPa
2	Hecto-	h	hPa
1	Deca-	da	
0	-	-	-
-1	Deci-	d	dL
-2	Centi-	С	cm, cL
-3	Mili-	m	mL, mmol, mg
-6	Micro-	μ	μL, μg, μmol
-9	Nano-	n	nm, nmol
-12	Pico-	р	pg, pmol
-15	Femto-	f	fm

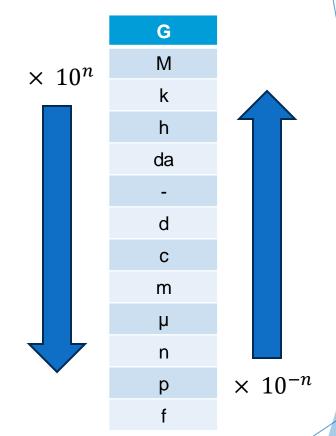
Repasemos

Pasar de **g a mg**:

$$m (mg) = m (g). 10^3 \left(\frac{mg}{g}\right)$$

Pasar de g a kg:

$$m(kg) = m(g). 10^{-3} \left(\frac{kg}{g}\right)$$

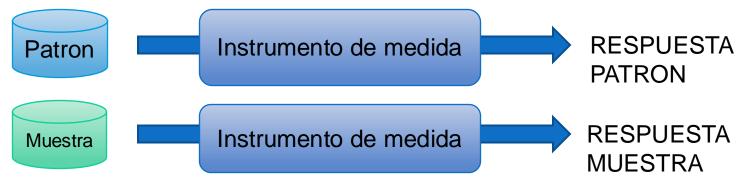


¿Como se determina el valor de una magnitud a medir?

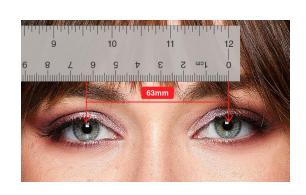
- "Medir es COMPARAR" ~ Se determina por comparación con la magnitud de otro objeto cuyo valor sea conocido con veracidad.
- Ese otro objeto, cuyo valor de magnitud es "verazmente" conocido se denomina PATRÓN O ESTANDAR
- La METROLOGÍA es la ciencia de las mediciones

Mediciones Físicas y Químicas



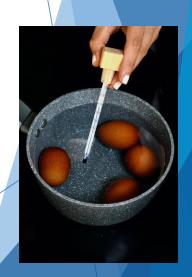


Se comparan las respuestas para obtener el valor buscado



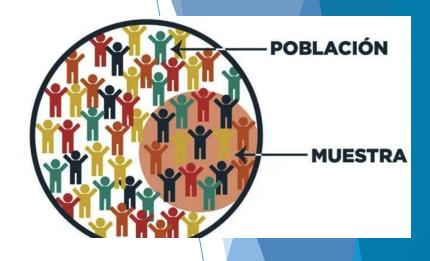


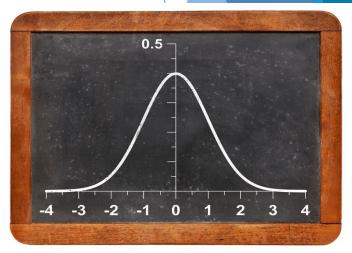




Rol de la Estadística en las Mediciones

- La Estadística es la ciencia que –entre otras cosas- permite INFERIR propiedades de una población (n grande) a partir de propiedades de una muestra (n pequeño) de dicha población.
- Nada se conoce con completa certeza, todo se estima. Medir es ESTIMAR el valor de una magnitud de un sistema y por ello...
- ...toda medida se debe expresar con su correspondiente INCERTIDUMBRE (rango de valores dentro del cual –con determinada probabilidad- se encuentra el valor real de la magnitud)
- Las medidas repetidas están influenciadas por VARIACIONES que provocan FLUCTUACIONES en las mismas, lo que nos llevará a definir los ERRORES de la medición.





¿Qué magnitud medimos en Química Analítica Cuantitativa?

- ► LA CONCENTRACION DE UN ANALITO EN UNA MEZCLA

$$C_{soluto} = \frac{CANTIDAD\ DE\ ANALITO}{CANTIDAD\ DE\ MUESTRA}$$

Ambas magnitudes extensivas

Medida veraz de la concentración de un analito en una mezcla

- Implicará medir verazmente:
 - La cantidad* de analito presente
 - La cantidad* de mezcla

¿Cómo medimos cada una de ellas?

* Cuidado con la definición de cantidad aquí; hace referencia a moles, masa y volumen

Medida veraz de la cantidad* de mezcla

Dependerá de la naturaleza de la mezcla:



Podrán ser homogéneas o heterogéneas según el caso (aunque para el análisis se prefiere la homogeneidad)







Entonces:

La cantidad* (VOLUMEN) de todas aquellas mezclas líquidas serán medidas con material volumétrico de precisión (calibrado con agua, a cierta T)

La cantidad* (MASA) de todas aquellas mezclas sólidas, (pero también algunas líquidas), serán medidas con una balanza analítica

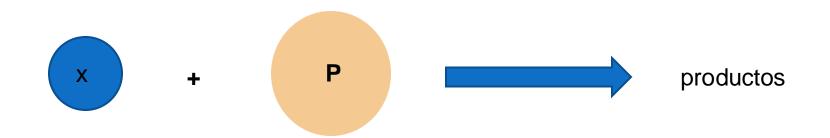


Medida veraz de la cantidad* de analito

No existe un instrumento que permita medir **DIRECTAMENTE** la cantidad de un analito en disolución.

- Se puede acudir a una TÉCNICA CLÁSICA:
 - Volumetría
 - Gravimetría
- ► Se puede acudir a una TÉCNICA INSTRUMENTAL.

Valoraciones (volumetrías)



- Una forma de lograrlo es hacer reaccionar químicamente dicho soluto CON UNA CANTIDAD VERAZMENTE CONOCIDA de otra sustancia.
- Usualmente se mide el VOLUMEN necesario de una disolución de dicho PATRÓN (de concentración conocida) que se agrega en CANTIDAD ESTEQUIOMÉTRICA sobre el analito x

Técnicas Gravimétricas



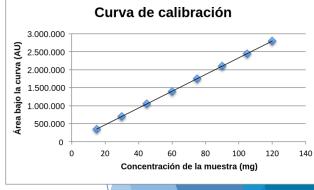
- Consiste en transformar químicamente todo el analito x en una especie química determinada, X, fácilmente aislable, y masarla.
- ▶ La masa de X se relaciona con la masa de x de acuerdo a la estequiometría de la reacción química de transformación, que se expresa mediante un Factor Gravimétrico, que depende sólo de las masas molares de X y x:

$$m_{x} = F_{g}.m_{X}$$

Técnicas Instrumentales de Análisis

Calibración:





A modo de conclusión:

- La magnitud que nos interesa de un sistema químico en estudio es LA CONCENTRACION DE UNO O VARIOS DE SUS COMPONTENTES
- Definimos CONCENTRACION como la cantidad de ANALITO (masa, cantidad química, volumen) en una determinada cantidad (masa, volumen) de MUESTRA.
- ► Como expresar dicha CONCENTRACIÓN dependerá del sistema en estudio.

Expresar la concentración de X en función de un compuesto del mismo

En muchas aplicaciones analíticas, se suele expresar la concentración de un determinado analito en función de un compuesto químico que lo contiene.

Se realiza de este modo para comparar con valores de referencia, expresados como concentración de dicho compuesto.

- ► Ejemplo I: la dureza del agua (dada por la [Ca²+] y [Mg²+] presentes en la muestra) se suele expresar como mg CaCO₃ / L
- ► Ejemplo II: la concentración de P en un fertilizante se puede expresar como concentración de P₂O₅ (%)

Expresar la concentración de X en función de un compuesto del mismo

¿Cómo lo hacemos?

Suponemos la transformación hipotética del elemento al compuesto buscado:

$$2 P \rightarrow P_2O_5$$

▶ Recurrimos a la relación estequiométrica y relacionamos la cantidad de las dos especies:

$$n_{P_2O_5} = \frac{n_P}{2}$$

Recurrimos al factor gravimétrico y relacionamos las masas:

$$m_{P_2O_5} = \frac{\overline{M}_{P_2O_5}}{\overline{M}_P*2}.m_P$$

PARENTESIS: Normalidad

- MOLARIDAD = cantidad de soluto (mol) / Volumen solución (L) (M, o mol/L)
- % m/m = masa de soluto (g) / masa de solución (g). 100 (%)
- ightharpoonup % m/v = masa soluto (g) / volumen solución (mL). 100 (%)
- \vee % v/v = volumen soluto (mL) / volumen solución (mL). 100 (%)
- ppm = masa soluto (g) / masa solución (g) . 10^6 (ppm)
- ▶ ppb = masa soluto (g) / masa solución (g) . 10^{12} (ppb)
- ► NORMALIDAD = equivalentes de soluto (eq) / Volumen solución (L) (N, o eq/L)

> ¿QUÉ SON LOS EQUIVALENTES?

EQUIVALENTE QUIMICO

Magnitud que depende del comportamiento químico de la sustancia en cuestión:

Equivalente (eq) =
$$\frac{m(g)}{MEq(g/eq)}$$

La Masa Equivalente (MEq) de una sustancia es la masa de dicha sustancia que:

- ▶ Se deposita o se libera en un electrodo cuando circula 1 mol de e⁻
- ► Libera o reacciona con 1 mol de H⁺ en una reacción acido base
- ► Pierde o gana 1 mol de e en una reacción REDOX

Ejemplos

- ¿Qué masa de HCl libera 1 mol de H+?

Para responderlo, planteo las ecuaciones químicas en cuestión:

$$HCI \rightarrow H^+ + CI^-$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

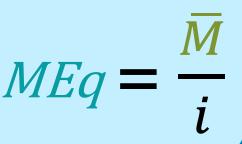
$$8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5e$$

1 mol de HCl –es decir 36.5 g- libera 1 mol de H⁺ entonces la MEq del HCl es... 36.5g

1 mol de H_2SO_4 –es decir 98.1 g- libera 2 mol de H^+ entonces la MEq del H_2SO_4 es... 49.05 g

1 mol de KMnO₄ –es decir 158.03 g- gana 5 moles de eentonces la MEq del KMnO₄ es... 31.6 g

La Mde cada sustancia



Relación entre M y N

Tenemos que M = n/V y N = eq/V

Por definición
$$n=rac{m}{\widetilde{M}}$$

¿Cómo calculo los eq correspondientes a n?

Si MEq =
$$\frac{\widetilde{M}}{i}$$
 entonces $\widetilde{M} = i.MEq$, sustituyendo en la 1a ec. $n = \frac{m}{i.MEq}$

Pero
$$eq = \frac{m}{ME}$$
 entonces $n = \frac{eq}{i}$... dividamos todo entre volumen (L)...

$$M=\frac{N}{i}$$

$$N = M.i$$

¿De donde saco el i?

¡Dependerá del contexto químico de la sustancia involucrada!

UTIL en algunos casos

ENGORROSO (Rígido) en otros

Relevancia de la unidad Normalidad

Es una unidad en desuso, dado que siempre depende del contexto (de la reacción en la que participa la sustancia química en cuestión).

► Ej: H₃PO₄ 0,5 N ¿cuál es su concentración molar?

Si lo valoramos con NaOH hasta el primer punto equivalente

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$
, $CH_3PO_4 = 0.5 N = 0.5 M (ya que i = 1)$

Si lo valoramos con NaOH hasta el segundo punto equivalente

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$
, $CH_3PO_4 = 0.5 N = 0.25 M (ya que i = 2)$

Relevancia de la unidad Normalidad

Es una unidad en desuso, dado que siempre depende del contexto (de la reacción en la que participa la sustancia química en cuestión).

► Ej: KMnO₄ 0,5 N ¿cuál es su concentración molar? => ¡depende de la reacción que se haya usado para definir normalidad!

Si se reduce a Mn²⁺

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Si se reduce a MnO₂

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

En el primer caso:
$$i = 5$$
, $M = \frac{N}{5}$

En el segundo:
$$i = 3$$
, $M = \frac{N}{3}$

Relevancia de la unidad Normalidad

- De todos modos, en numerosos protocolos de análisis y fórmulas se sique utilizando, por lo que conviene conocer su manejo.
- No se utilizará en el curso de QA I, bajo la premisa de que en TODOS los casos, el uso de la concentración molar es más que suficiente.
- NUNCA PERDER DE VISTA LA BASE QUÍMICA DE LOS PROCESOS, QUE FUNDAMENTAN LOS CÁLCULOS.



10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

10.1. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0,1 N: Preparar la solución ácida de normalidad aproximada. Estandarizar contra 40,00 mL de solución de Na CO 0,05 N adicionando alrededor de 60 mL de agua en un Erlenmeyer titulando hasta pH aproximado de 5. El gasto se puede medir en bureta de 25,00 mL En forma alternativa, tomar 10,00 mL de solución de Na,CO, 0,05 N en un Erlenmeyer y adicionar 40 mL de agua destilada. Titular con el ácido sulfúrico correspondiente en bureta de 10,00 mL hasta aproximadamente pH 5.

En ambos casos, retirar el electrodo, enjuagar dentro del mismo recipiente y llevar a ebullición la solución contenida en el Erlenmeyer, cubierto con un vidrio de reloj entre 3 y 5 minutos. Dejar que llegue a temperatura ambiente, y finalizar la titulación llegando a pH 4,5. Obtener concordancia de dos valoraciones,

10.2. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0,02 N: Seguir el procedimiento del punto anterior tomando 5,00 mL de Na,CO, 0,05 N llevando a 50 con agua destilada. Valorar el ácido en bureta de 25,0 mL. La normalidad del ácido sulfúrico estándar es:

$$N = \frac{C \times T}{53 \times G}$$

C: corresponde a g/L de la solución estándar de Na,CO,

T: corresponde a mL de solución de carbonato de sodio tomados para la valoración del ácido

G: corresponde a mL de ácido utilizados en su valoración