

Laboratorio Química Analítica II

(Grado Química)

Lorenzo Sanjuan Navarro

Departamento Química Analítica

Correo: lorenzo.sanjuan@uv.es

Tutorías: enviar correo



■ Laboratorio Química Analítica II

Material laboratorio

- Bata
 - Gafas protectoras
 - Guantes
 - Mascarilla
 - Libreta
 - Guion prácticas individual
 - Móvil, tablet u ordenador
 - Calculadora
 - Bolígrafo
-
- Resto de material preferentemente en la taquilla de la Facultad (Si se deja en la taquilla del laboratorio, desinfectar antes y después).
 - Desinfectar banco de trabajo y limpiar todo el material que tendrán en la bandeja antes y después de la práctica.
 - No hacer cola para pesar, solo una balanza.



■ Laboratorio Química Analítica II

Estructura libreta laboratorio:

- MATERIAL, REACTIVOS, INSTRUMENTACIÓN
- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (Esquema de trabajo)
- CÁLCULOS PREVIOS
 - Preparación patrones
 - Curva calibrado
 - Preparación muestras
 - Cantidades iniciales a pesar ...
- DATOS EXPERIMENTALES EN EL LABORATORIO
- CÁLCULOS POSTERIORES
 - Recalcular concentraciones
 - Obtención curva calibrado
 - Cálculo concentraciones analito en la muestra
 - Aplicación de diluciones
- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

■ Laboratorio Química Analítica II

Evaluación

Trabajo experimental y resultados: 70%

- Preparación de la práctica en la libreta:
 - Materiales, reactivos e instrumentación
 - Esquema experimental
 - Cálculos previos (preparación curva calibrado y muestras)
 - Cálculos posteriores y resultados
- Cuestiones previas y posteriores
- Trabajo en el laboratorio
- Entrega de informes (modelo de informes)

Examen: 30%

INFORME ANALÍTICO

1.- Información de la muestra

Fecha de recepción:

Fecha de análisis:

Referencia de la muestra:

Aspecto de la muestra:

Referencia del laboratorio:

Toma de muestra:

2.- Objetivo del análisis

3.- Metodología

Técnica analítica:

Instrumentación utilizada:

Método:

4.- Resultados

Muestra	Réplicas	Media	Desviación estándar
Referencia de la muestra	1*		
	2		
	3		

* (indicad si se ha rechazado algun valor y el criterio estadístico utilizado)

5.- Resultado final

$$\text{Media} \pm s / \sqrt{n}$$

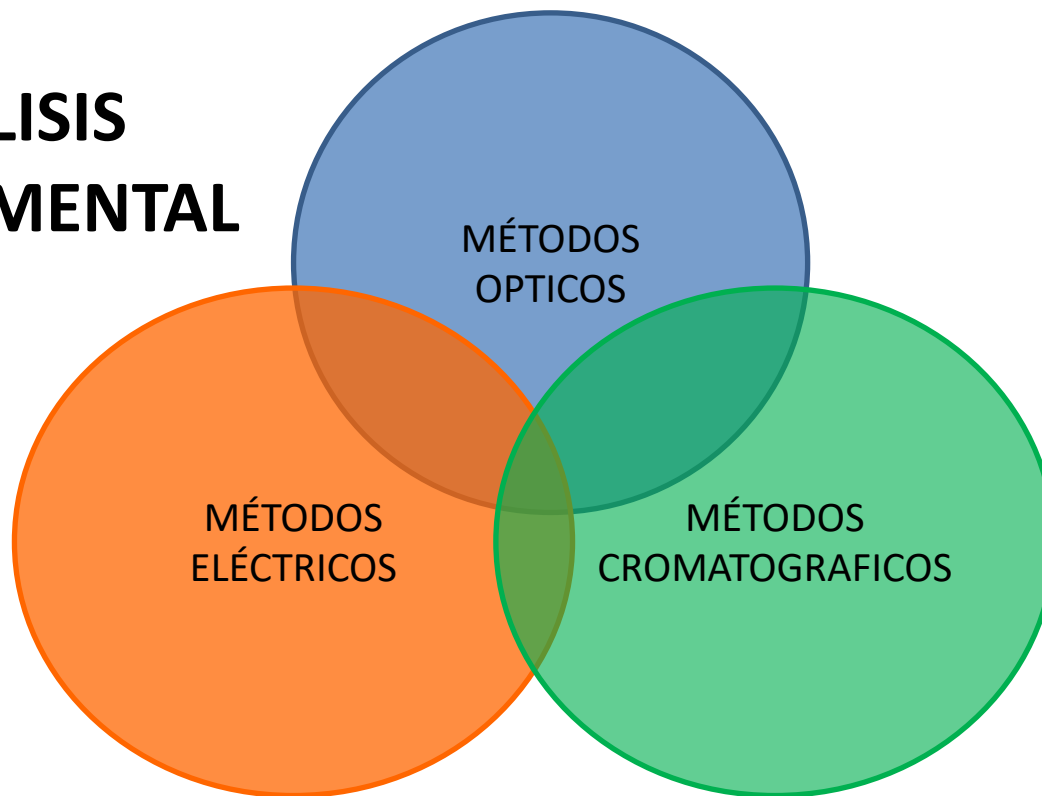
6.- Firma

7.- Anexos

- En su caso, incluir datos experimentales y tablas o figuras relativas al estudio de la influencia de variables. Discutir resultados.
- Incluir datos experimentales para la obtención de la curva de respuesta así como la ecuación de la recta (formato tabla)
- Indicar los datos relativos al tratamiento y medida de la muestra (masa de la muestra, diluciones efectuadas, señales medidas, concentración de las disoluciones de medida y contenidos en la muestra) en formato tabla.
- En su caso, justificar el rechazo de datos experimentales.
- Si se aplican dos procedimientos diferentes, seleccionar el más adecuado y justificar la elección mediante la aplicación de algún test estadístico.

Laboratorio Química Analítica II

ANÁLISIS INSTRUMENTAL



Estudio de variables experimentales (variables instrumentales)



Mejora de procedimientos existentes

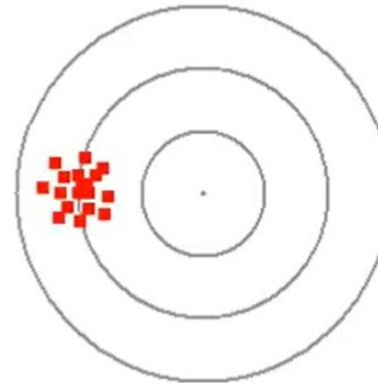
MÉTODO DE ANÁLISIS

*Miniaturización de técnicas
Empleo de nuevos (nano)materiales
Desarrollo de sistemas de medida in-situ
....*

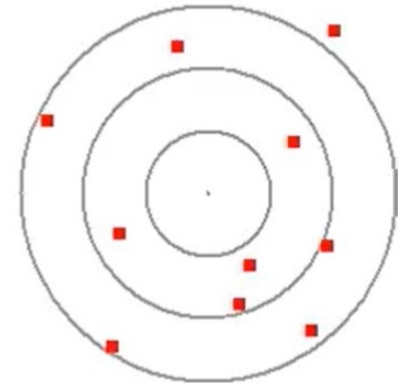
- **RECORDATORIO CALIBRACIÓN**



ERRORES SISTEMÁTICOS



Error sistemático



Error aleatorio



MODELO DE CALIBRACIÓN, ¿ES ADECUADO PARA NUESTRA MUESTRAS?

Calibración externa

Método de adición estándar

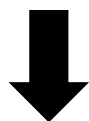
Calibración con patrón interno

• RECORDATORIO CALIBRACIÓN

CALIBRACIÓN EXTERNA

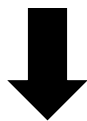
Preparación de patrones

Medida de la señal analítica para patrones



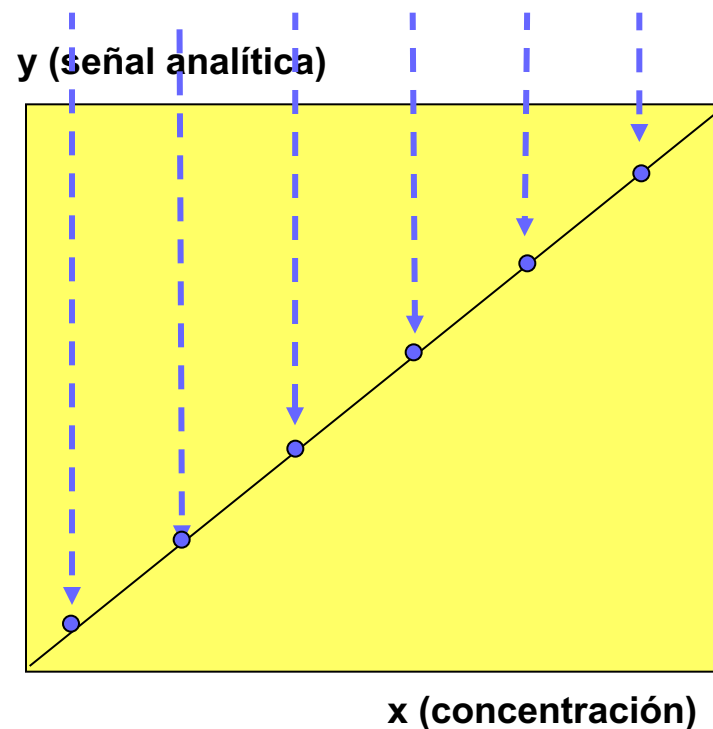
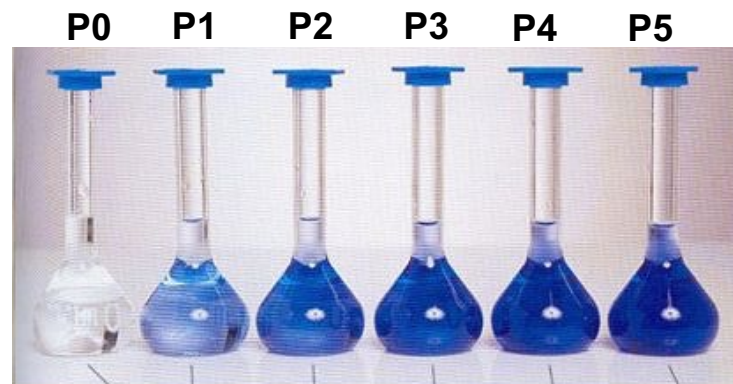
Parámetros de la recta de calibrado

$$y = b_0 + b_1x$$



Medida de la señal analítica para muestras

$$C \pm ts_{x0}$$



• RECORDATORIO CALIBRACIÓN

ERRORES SISTEMATICOS PROPORCIONALES: SI

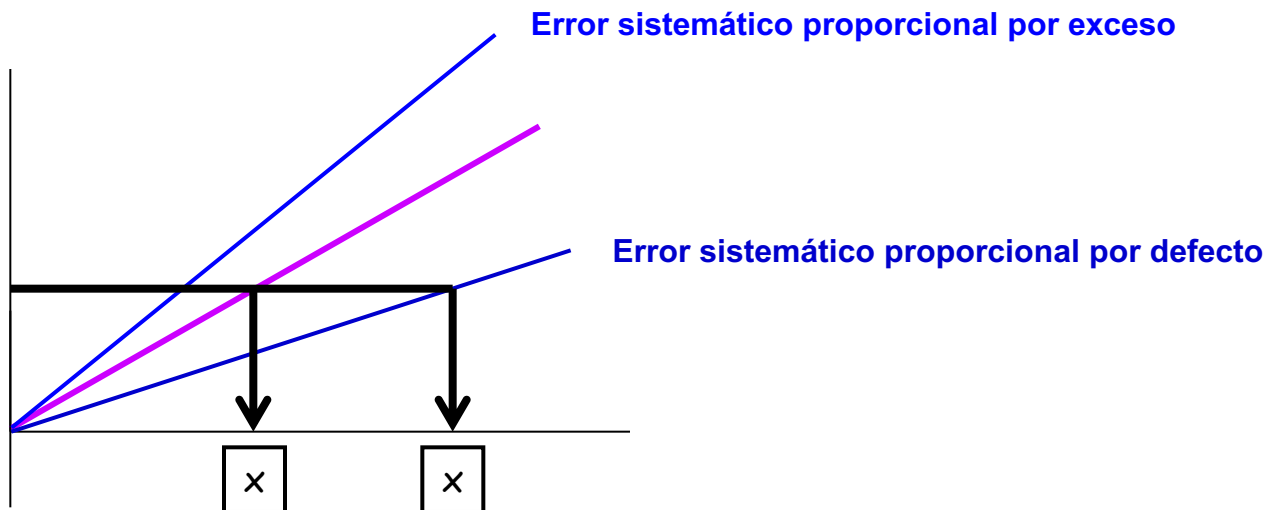
Cambio relativo significativo de la respuesta de analito por unidad de concentración (pendiente). Este cambio puede ser positivo o negativo

Es atribuible a parámetros del sistema de medida, procedimiento o métodos.

Detección: Se conoce como **efecto matriz** y se caracteriza por el cambio estadísticamente significativo del valor de la pendiente obtenido al hacer una calibrado con patrones puros y otro calibrado en presencia de muestra.

CORRECCIÓN

Método de adición estándar



• RECORDATORIO CALIBRACIÓN

MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

Objetivo: Diagnosticar efecto matriz, calibrado en presencia de error sistemático proporcional. Calibrado en presencia de muestra.

Requisitos: Las señales han de estar en la región lineal; se asume que la disolución sin el analito no presenta señal.

DISEÑO EXPERIMENTAL

- Añadir un volumen o cantidad constante de muestra
- Añadir las diferentes adiciones de patrón
- Llevar a un volumen final constante

ejemplo					
					disolvente patrón muestra
Solution no.	1	2	3	4	Std Conc=10 ppm
Sample vol.	5	5	5	5	
Std vol.	0	1	3	4	
Total vol.	10	10	10	10	

• RECORDATORIO CALIBRACIÓN

ERRORES SISTEMATICOS Y ALGUNOS ALEATORIOS: SI

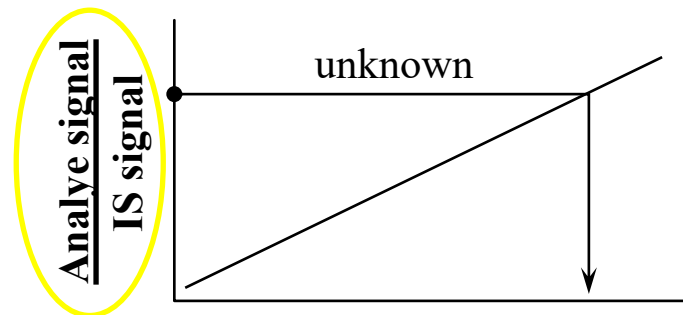
CALIBRACIÓN CON PATRÓN INTERNO

Un patrón interno es una sustancia con unas características físico-químicas parecidas a las del analito que se añade a las muestras y patrones en cantidad fija. El calibrado se hace comparando para cada disolución las respuestas de patrón y analito, es decir, utilizando como variable independiente el cociente.

Objetivo: Corregir errores multiplicativos no aditivos, en técnicas instrumentales en los que el sistema de introducción de muestra o partes del diseño instrumental no permite una buena repetibilidad de la señal analítica.

Metodología: Añadir una cantidad constante de patrón interno a patrones de calibración y muestras.

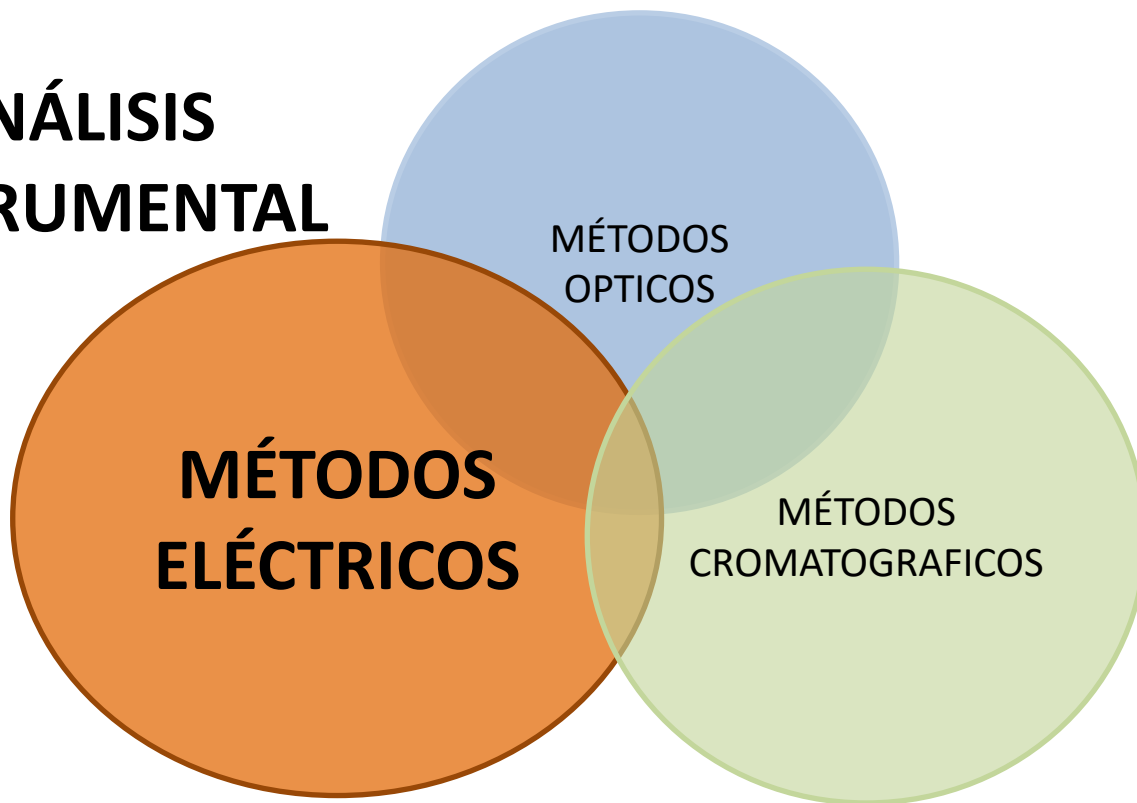
Curva de calibrado



- Los patrones internos son especialmente útiles:
 - La respuesta instrumental puede variar ligeramente a lo largo del análisis por causas difíciles de controlar, por ejemplo, cambio de caudal en cromatografía
 - Se utilizan tratamientos que producen pérdidas significativas de analito
 - En ciertos sistemas cromatográficos, ya que la cantidad de muestra que se inyecta es irreproducible

Laboratorio Química Analítica II

**ANÁLISIS
INSTRUMENTAL**



Estudio de variables experimentales (variables instrumentales)



Mejora de procedimientos existentes

MÉTODO DE ANÁLISIS

*Miniaturización de técnicas
Empleo de nuevos (nano)materiales
Desarrollo de sistemas de medida in-situ
....*

SEMINARIO

MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

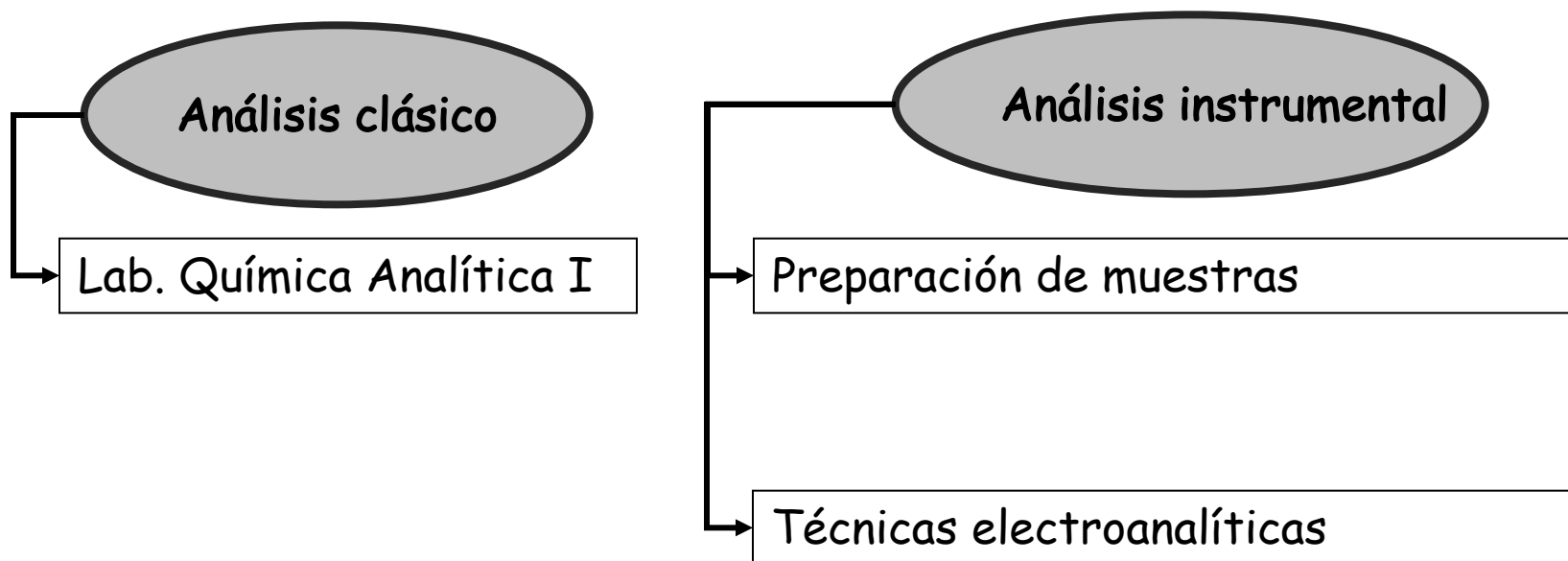
Práctica 8: Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

Práctica 9: Determinación electrogravimétrica de cobre

Práctica 10: Determinación voltamperométrica de tocoferoles en aceites vegetales

MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

APLICACIONES ANALÍTICAS DE LAS REACCIONES REDOX



MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

REDUCTOR

Estado de oxidación aumenta en la reacción redox

Cede electrones

OXIDANTE

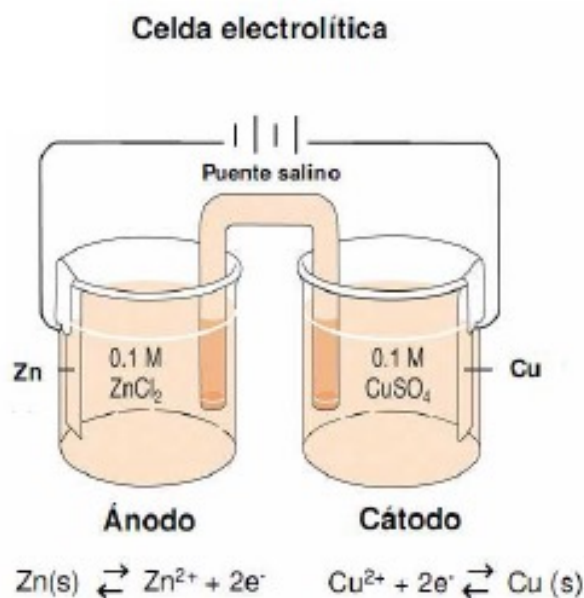
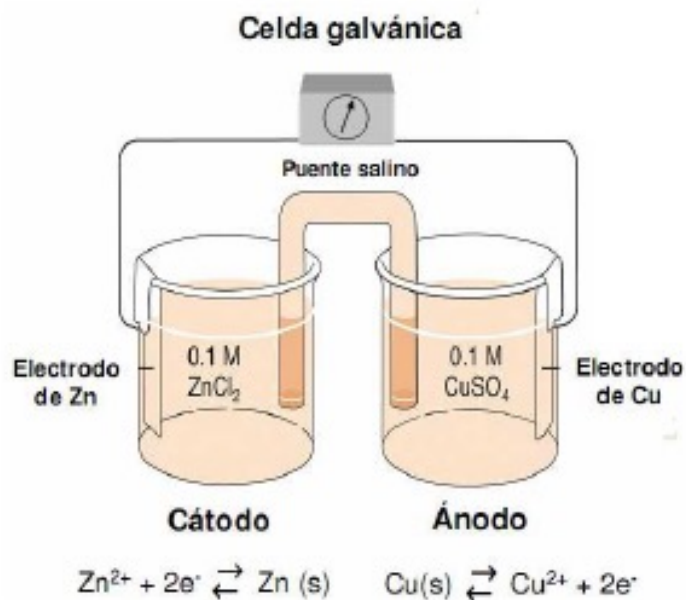
Estado de oxidación disminuye en la reacción redox

Accepta electrons

MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

TIPOS DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

- **Celda galvánica:** utiliza una reacción redox espontánea para generar electricidad
- **Celda electrolítica:** requiere el empleo de una fuente de energía externa

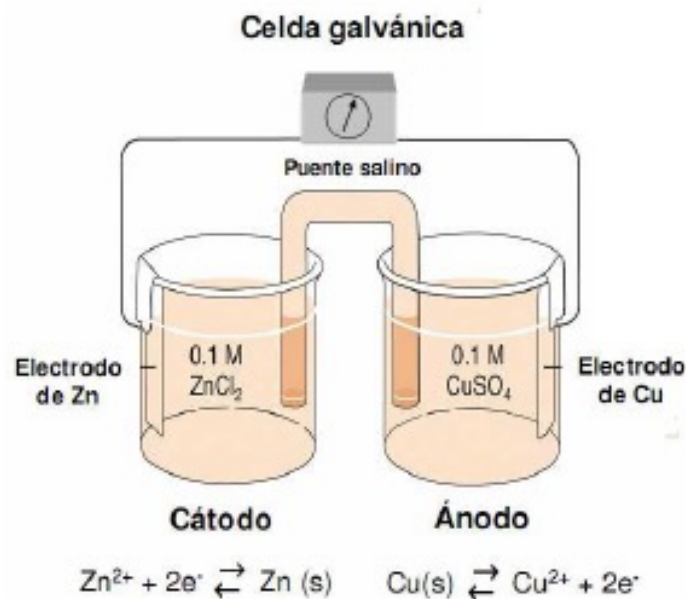


MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

Celda Galvánica

Cuando una reacción redox se produce espontáneamente, se crea una corriente a causa del flujo de electrones, dando lugar a lo que se conoce como:

CELDA GALVÁNICA: Los electrones van del ánodo (potencial negativo) al cátodo (potencial positivo)



- La reacción electroquímica es **espontánea**, es decir los iones reaccionan entre sí en disolución mediante una reacción redox termodinámicamente favorable
- En estas celdas se precisa **separar las disoluciones** de electrolitos electroactivos entre sí **para forzar a que los iones reaccionen a través de los electrodos**, y que esta reacción genere corriente (son las llamadas pilas)
- Las disoluciones de electrolitos se aíslan entre sí mediante un **punte salino** o una **membrana porosa**. Un puente salino consiste en una disolución concentrada de un electrolito inerte, es decir que no experimenta ninguna reacción, que permite el transporte de corriente mediante migración de los iones

MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

Celda electrolítica

Las celdas electrolíticas requieren una fuente externa de energía para funcionar.

En las celdas electrolíticas la reacción ocurre cuando se aplica un voltaje en sentido opuesto al de la celda galvánica.

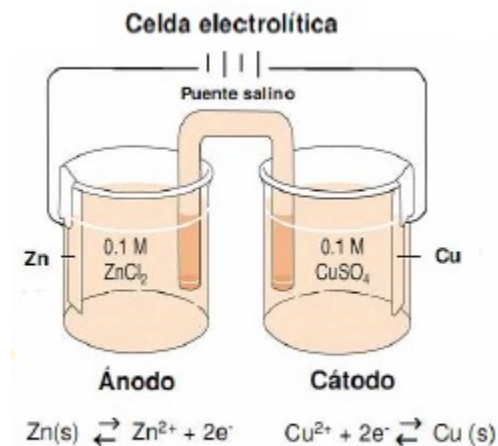
Esta reacción NO es espontánea, se provoca, por lo que se hace reversible al disminuir o suprimir el voltaje externo.

A diferencia de lo que pasa en la celda galvánica, aquí:

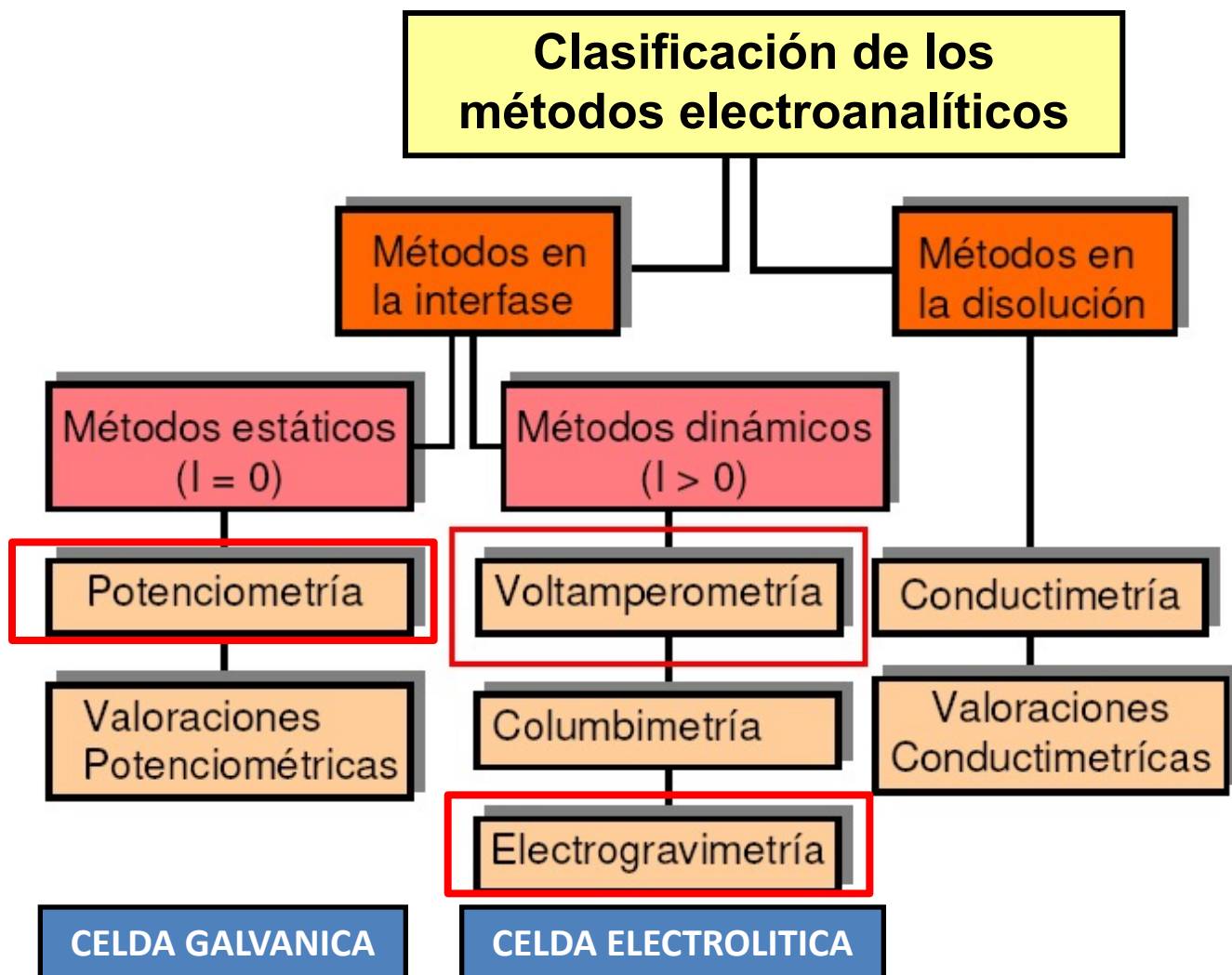
- ÁNODO: potencial más positivo
- CÁTODO: potencial más negativo

Al igual que en la celda galvánica:

- Los electrones van del ÁNODO AL CÁTODO
- La reducción se produce en el cátodo



MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS



MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

Prácticas a realizar:

Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

Determinación electrogravimétrica de cobre

Determinación voltamperométrica de tocoferoles en aceites

TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Medida del potencial de la celda

POTENCIOMETRÍA DIRECTA

Medida directa de la concentración de una especie química, conociendo la función que relaciona el potencial con la concentración $E = f(\log C)$

Determinación de pH con electrodo de membrana de vidrio

Determinaciones con otros electrodos selectivos de iones

Otros

Muy utilizado

Preferentemente por aniones

VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Localización del punto final en una valoración, observando la variación del potencial a medida que transcurre la valoración.

Valoraciones ácido-base, redox, precipitación, complejos.

Especialmente interesantes para volumetrías con punto final difícil de visualizar (disoluciones turbias, especies coloreadas, etc)

Mayor tiempo de análisis

Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

- Se basa en la medida del potencial de la celda electroquímica en ausencia de corriente apreciable ($I = 0$)
- El potencial medido está relacionado con la concentración a través de la Ec.

Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

E = potencial corregido del electrodo

E° = potencial en condiciones estándar

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta (escala Kelvin)

n = nº electrones que participan en la reacción

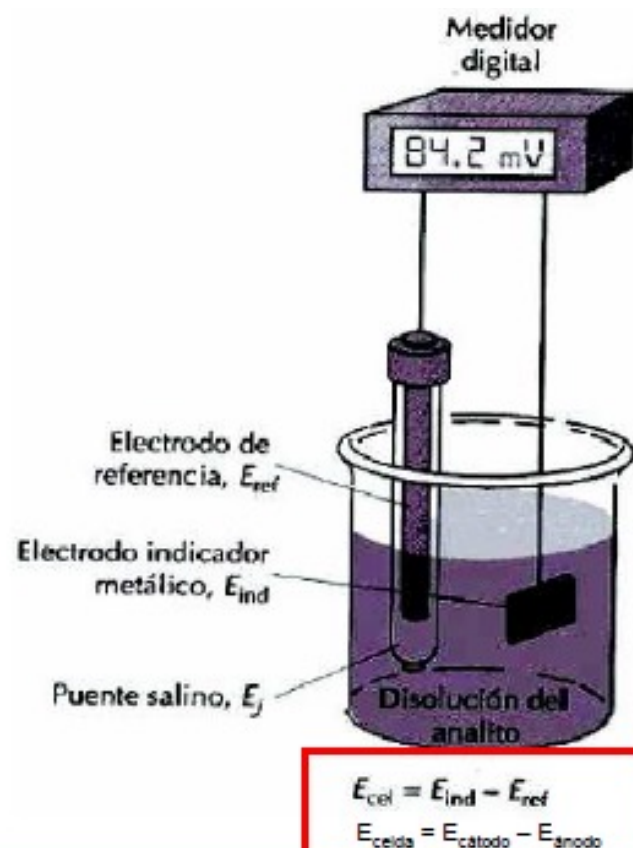
F = constante de Faraday

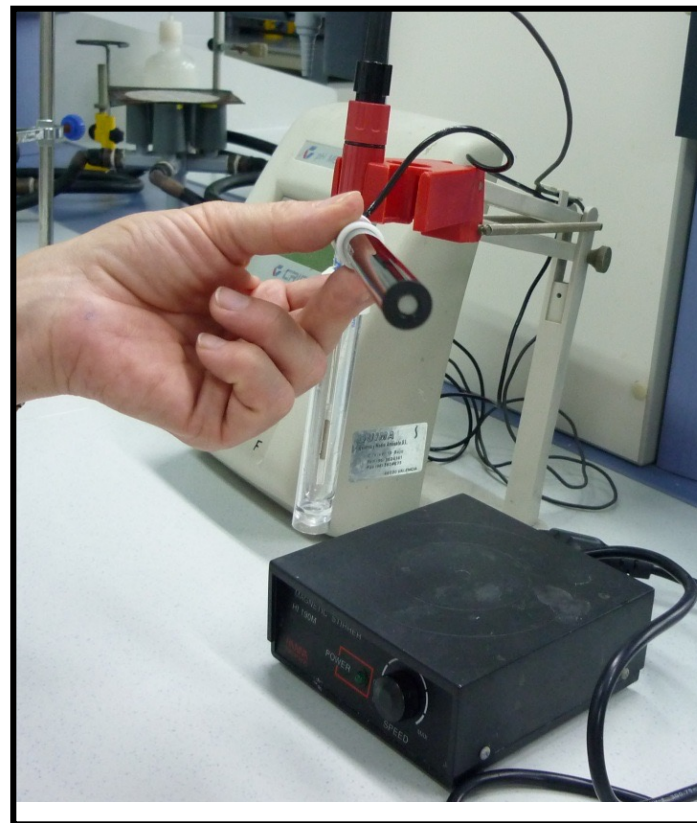
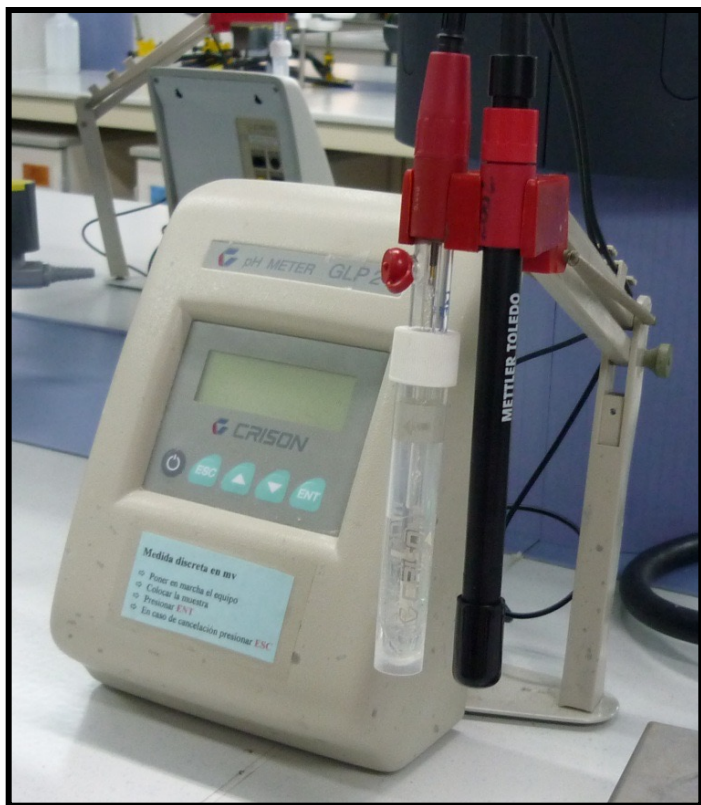
Q = cociente de reacción

Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

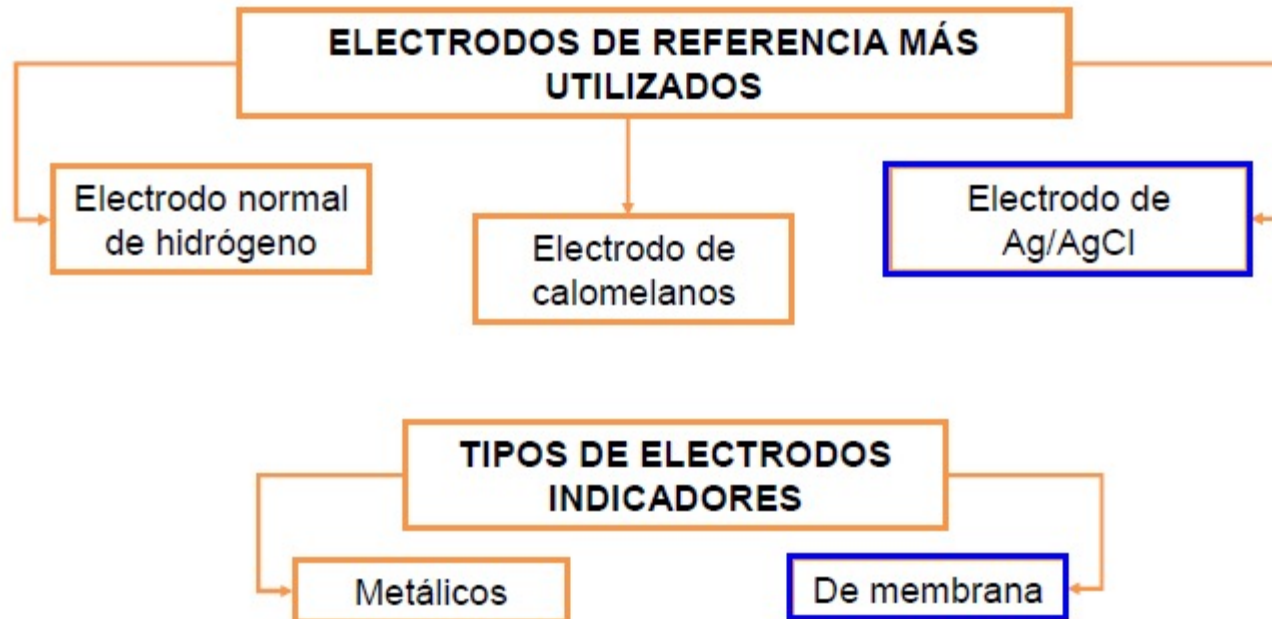
INSTRUMENTACIÓN

- Sencilla y asequible
- Formada por:
 - **Electrodo de referencia:** mantiene su potencial constante en las condiciones experimentales de trabajo
 - **Electrodo indicador:** varía su potencial en función de la composición de la disolución con la que está en contacto
 - **Puente salino**
 - **Dispositivo de medida de potencia o voltímetro**





Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

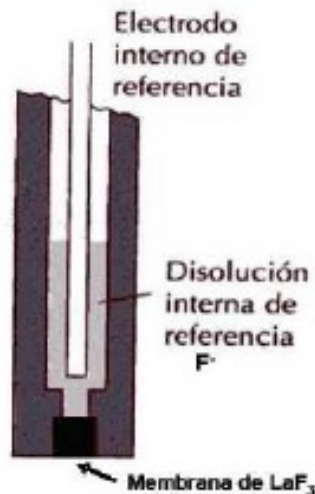


Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

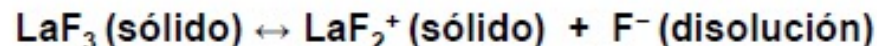
POTENCIOMETRIA DIRECTA (CELDA GALVANICA)

➤ Electrodo indicador: electrodo selectivo de fluoruro (de membrana)

- Constituido por una membrana conductora de un monocristal de LaF_3
- Dopado con EuF_3 para exaltar su conductividad
- Contiene una disolución de F^- de actividad conocida



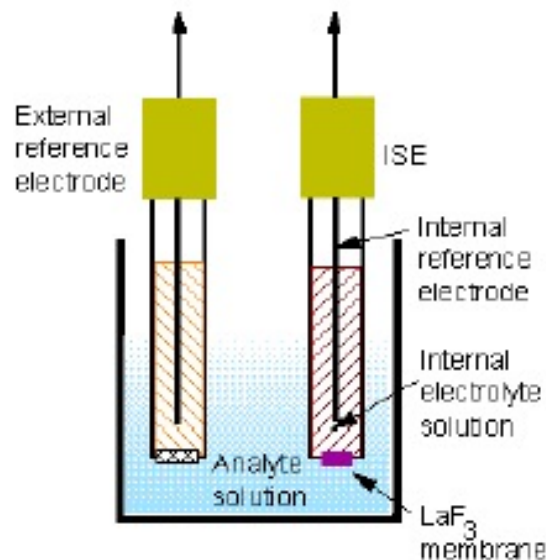
- **Mecanismo:** Intercambio de iones F^- en la membrana con las disoluciones interna y externa. Se crea un potencial de membrana, es decir, se crea una carga en la superficie de la membrana (entre las dos interfases):



Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

POTENCIOMETRÍA DIRECTA (CELDA GALVÁNICA)

➤ Electrodo indicador: electrodo selectivo de fluoruro (de membrana)



- **Características:**

- Robustos, útiles de 0-80 °C

- **Interferencias:**

- OH⁻ a pH > 8

- H⁺ pH < 5 (formación de HF)

Utilización de disoluciones reguladoras:

TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*)

Composición: NaCl 1 M, HAcO 0,25 M, NaAcO 0,75 M, citrato sódico 0,001 M (pH ~ 5 y I ~ 1,75 M))

Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos

- Electrodo de referencia: electrodo de Ag/AgCl
- La medida del potencial se relaciona con la actividad del analito a través de un proceso de calibración mediante la expresión:

$$E = K - 0,059 \log a_F$$

- La representación de las señales de potencial obtenidas E vs a_F para una serie de disoluciones patrón de fluoruro permite el cálculo de la actividad de fluoruro en la muestra problema
- Desde el punto de vista práctico se representa:

$$E \text{ vs } \log C_F$$

(correcto siempre que la fuerza iónica del medio se mantenga constante)

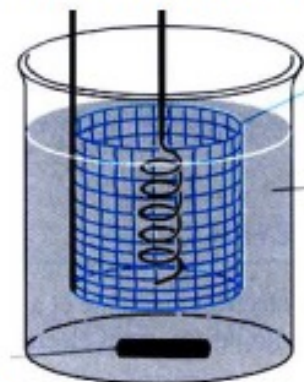
TÉCNICAS ELECTROGRAVIMÉTRICAS

Pesada del producto formado en el electrodo de trabajo por reducción u oxidación del analito

- **Fundamento:** Pesada del producto formado en el electrodo de trabajo (de peso conocido) por reducción u oxidación del analito mediante paso de corriente eléctrica a través de la disolución
- La electrolisis se produce el tiempo necesario para asegurar la oxidación o reducción completa de la sustancia a analizar
- Técnica muy precisa y exacta

Métodos electrogravimétricos:

- A potencial controlado: *métodos potencioestáticos*
 - Se evita la deposición simultánea de varias especies
- Sin control sobre el potencial: *métodos de intensidad controlada*
 - La I se ajusta a un valor suficientemente alto para que los analitos se depositen en un 100% en un tiempo corto



Determinación electrogravimétrica de cobre

Procedimiento experimental:

- Tara del electrodo: limpio y seco
- Electrodeposición
 - Aplicación de un voltaje externo entre los dos electrodos
 - Deposición en el electrodo (normalmente en el cátodo)
- Lavado y secado del electrodo
- Pesada del electrodo
- Cálculo de la concentración del analito a partir de la diferencia de peso

Aplicaciones:

- Determinaciones cuantitativas
- Separación de cationes

Determinación electrogravimétrica de cobre

ELECTROGRAVIMETRÍA (CELDA ELECTROLÍTICA)

- Electrodo de trabajo (cátodo): acero inoxidable
- Electrodo auxiliar (ánodo): platino

El voltaje aplicado a la celda se controla con un reóstato

Se aplica un voltaje de forma que se obtenga una corriente de varias décimas de amperio

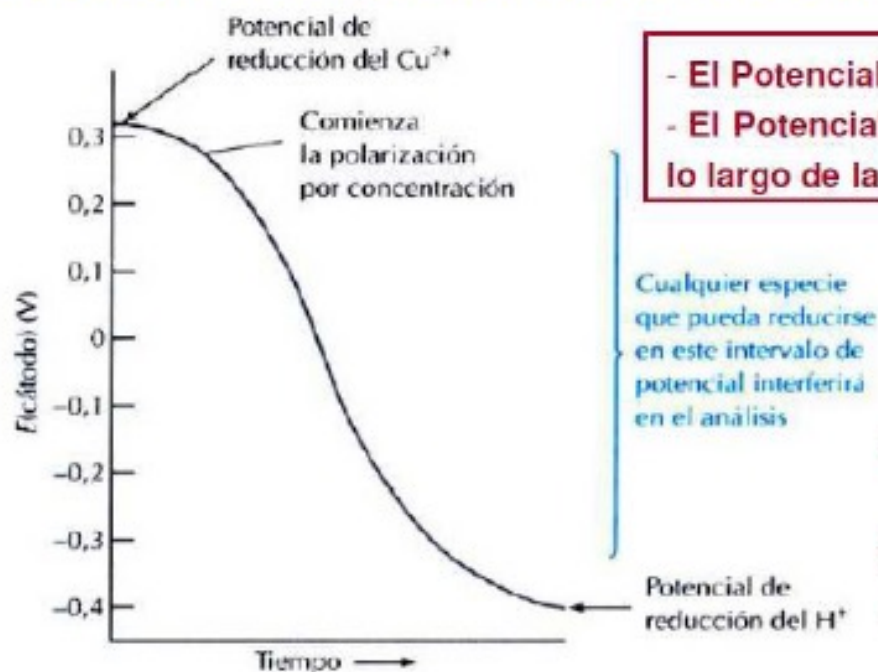
El voltaje aplicado se mantiene al nivel inicial hasta que se juzgue que se ha terminado la deposición

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

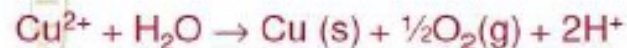
Se debe aplicar un E que sea mayor en valor absoluto que el E_{celda} , es decir más negativo que éste

Determinación electrogravimétrica de cobre

Electrolisis a un potencial de celda constante



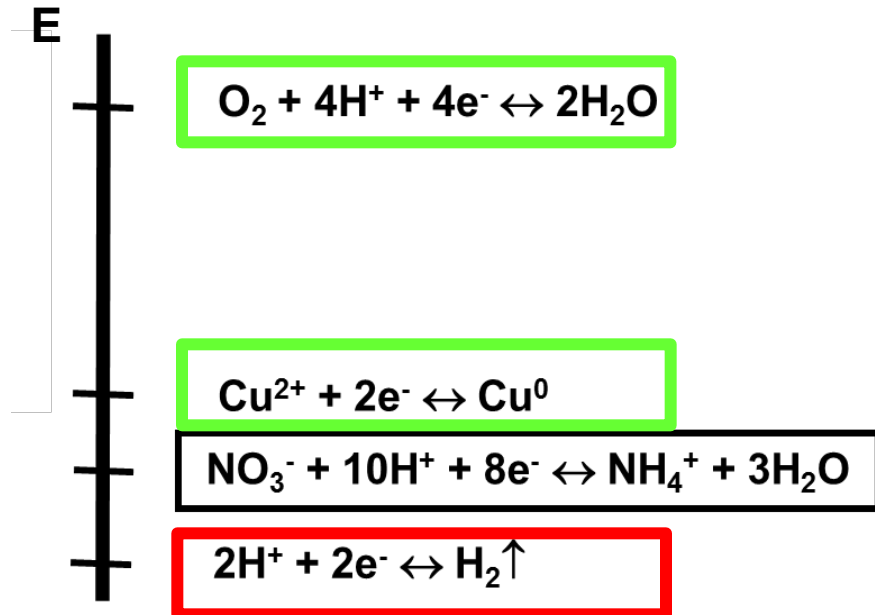
- El Potencial de la celda permanece constante
- El Potencial del electrodo de deposición varía a lo largo de la electrolisis



- **Ánodo:** oxidación del H_2O
Potencial constante (exceso de reactivo, mínima formación de producto)
- **Cátodo:** reducción del Cu^{2+}
Potencial variable (disminuye al disminuir la concentración de Cu^{2+})

Figura 17.10 ■ $E(\text{cátodo})$ varía a lo largo del tiempo cuando la electrolisis se lleva a cabo en una célula de dos electrodos, a voltaje constante entre los mismos.

Determinación electrogravimétrica de cobre



NO DESEADO: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow$
(Se forma en el cátodo)

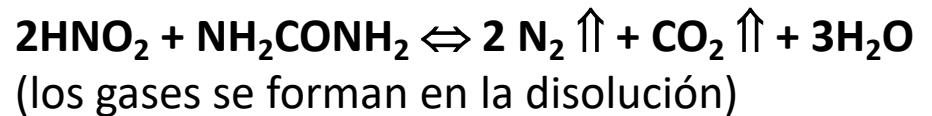
SOLUCIÓN: añadir NO_3^- :



El HNO_2 puede causar dos problemas

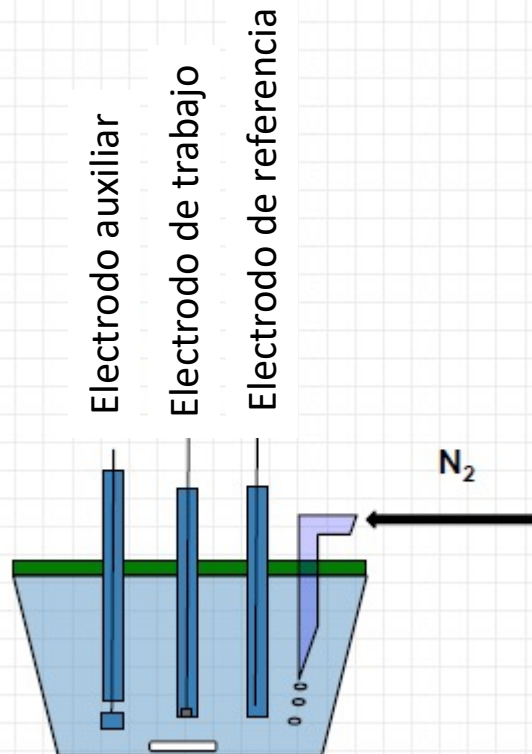
- Seguir reduciéndose a óxidos de nitrógeno (tóxicos) o amonio consumiendo más e-
- Disolver el Cu^0 formado en el cátodo

SOLUCIÓN: añadir urea



TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS

Se mide la intensidad de corriente obtenida en una celda electrolítica en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Se utiliza un sistema de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia.

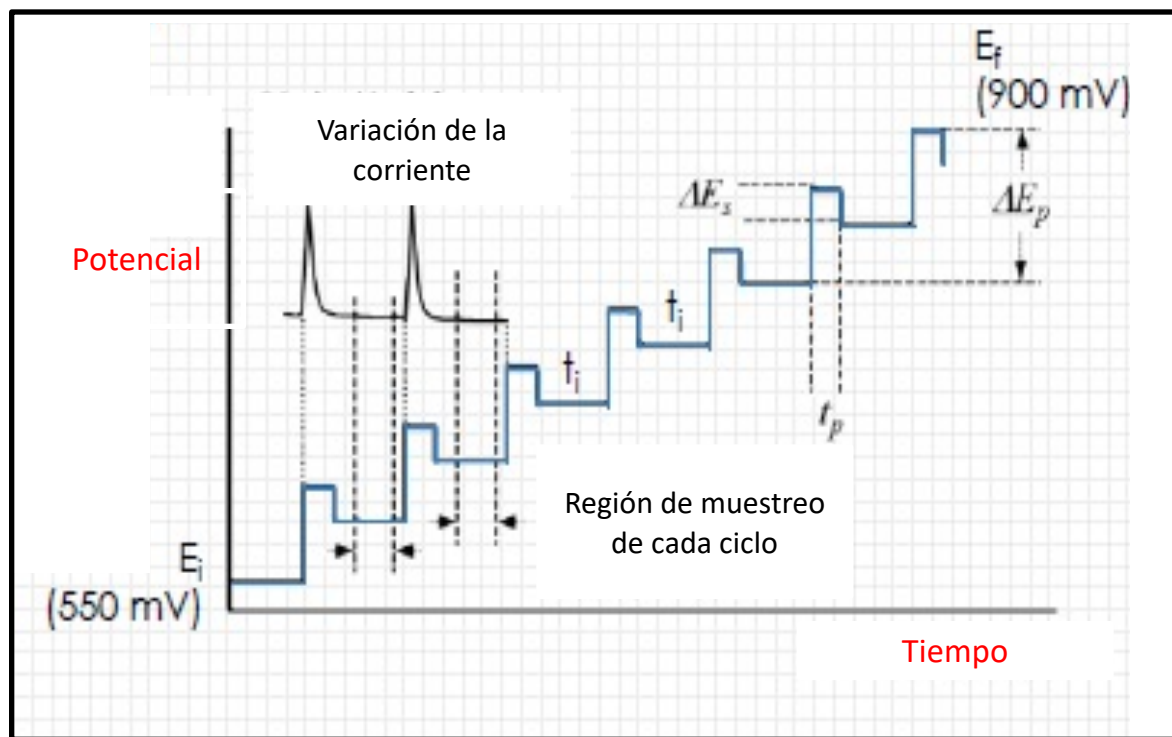
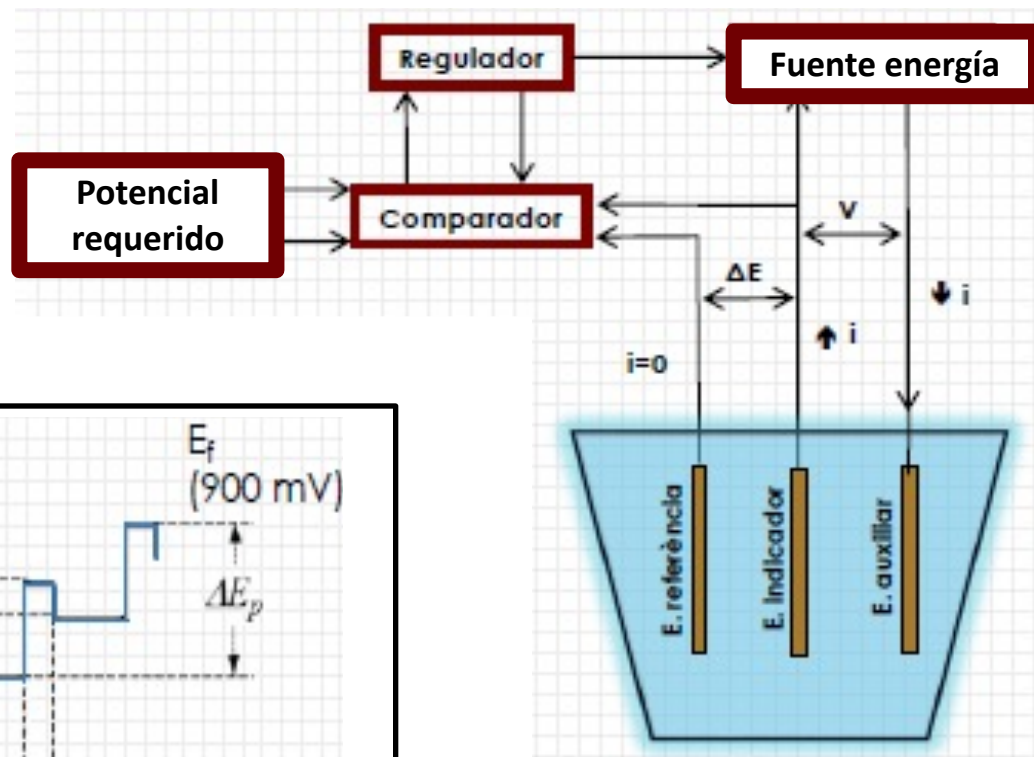


Electrodo indicador o de trabajo (sensible a la concentración del analito)	Electrodo rotatorio de grafito
Electrodo auxiliar (soporta la corriente cuando se produce electrólisis)	Electrodo de Pt
Electrodo de referencia (potencial conocido)	Electrodo de Ag/AgCl
Puente salino	NaCl 3 M
Electrolito soporte	0.6 g de H_2SO_4 en 50 mL de etanol



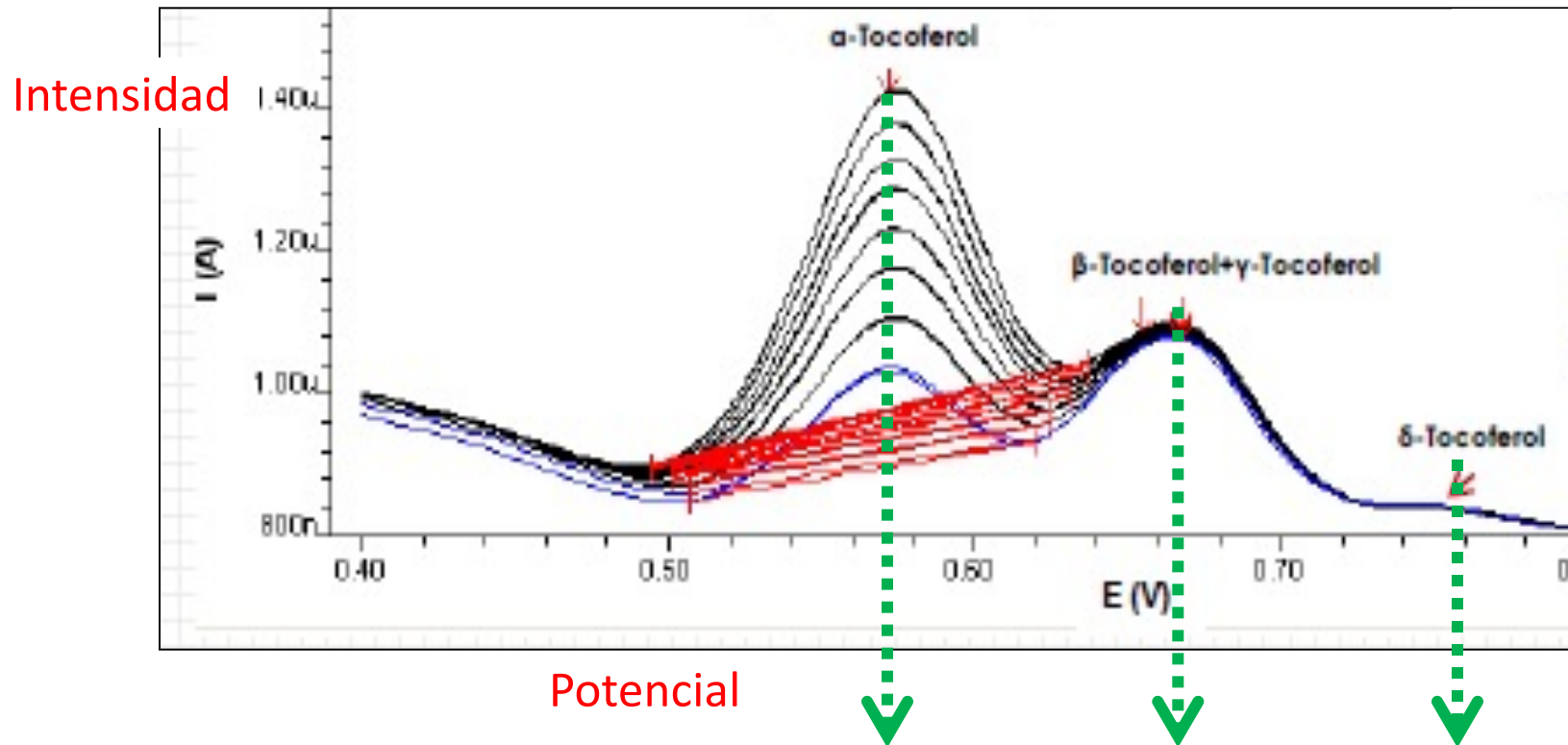
Celda con los tres electrodos

La diferencia de potencial se hace variar con el tiempo entre: electrodo indicador y electrodo de referencia.



Se mide intensidad de corriente que pasa entre el ELECTRO DE TRABAJO y el ELECTRODO AUXILIAR

VOLTAMPEROGRAMA (registra *Intensidad vs Potencial*)



PRÁCTICAS:

Práctica 8: Determinación potenciométrica de fluoruro en dentífricos:

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

Extracción en US con TISAB

Preparación calibrado:

A partir de NaF

Estudio de variables:

- pH
- Influencia de otros iones

Curva de calibrado

Medida de la muestra

Cálculo y RESULTADOS

Práctica 9: Determinación electrogravimétrica de cobre

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

Aleación. Tratamiento con etanol y ácido nítrico

Electrodeposición:

- Adición de nitrato sódico y urea
- Aplicar potencial

Cálculo y RESULTADOS

Práctica 10: Determinación voltamperométrica de tocoferoles en aceites

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

Aceite: Extracción con electrolito soporte y agitación.

Muestra/muestra fortificada

Preparación calibrado:

Celda del voltamperímetro.

- Adición

Curva de calibrado

Método adición estándar

Cálculo recuperación

Cálculo y RESULTADOS