



Laboratori de Química Analítica I

Curs 2020-2021

Anàlisi Quantitativa

Héctor Martínez Pérez-Cejuela

Adreça: perezcej@uv.es / Hector.Martinez-Perez@uv.es

Departament Química Analítica Ed. E 2^a planta Lab. 10

Assignatura LQAI

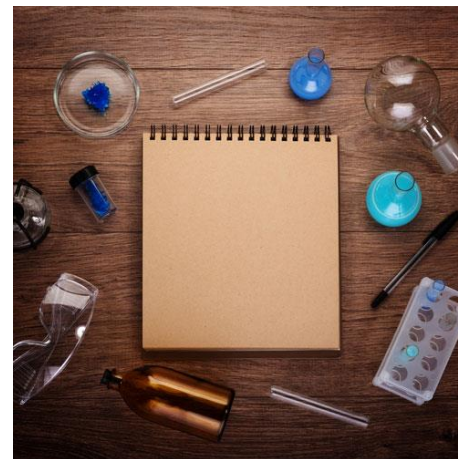
- La docència de l'assignatura s'organitza entorn als següents apartats:
 - (i) Preparació de la pràctica que es vol realitzar
 - (ii) treball al laboratori (assistència obligatòria)
 - (iii) tractament dels resultats obtinguts
 - (iv) quadern de treball de laboratori i informes analítics.
- Primera convocatòria:

Treball de laboratori i quadern de laboratori	Informes i resultats	Exàmens
20%	50%	30%

- Part qualitativa: 1/3
- Part quantitativa: 2/3
- Segona convocatòria: Apartats amb nota inferior a 4 hauran de recuperar-se amb un examen escrit i/o pràctic

Quadern de laboratori

- Títol, data, parella
- Objectius
- Formulació de les reaccions químiques
- Part experimental
 - Material i aparells
 - Procediment experimental
 - Càlculs previs i/o taules (anomenades i amb títols)
- Resultats amb els càlculs “post”, unitats i xifres significatives
- Discussió i/o conclusions
- Annex: qüestions



Important: el treball ha de poder ser reproduït

Informe de resultats

- Fonamentalment:
 - Per parelles (s'hi ha problemes, individuals)
 - Títol, noms, grup, parella
 - Dades primàries, càlculs, resultats intermediaris i resultat final amb unitats i xifres significatives (replicats)
- Teniu les indicacions al seminari de volumetria i exemples darrere de cada pràctica



Anàlisi Quantitativa-horari i ordre

- Seminari III, anàlisi volumètrica/gravimètrica i part quantitativa (si tenim temps): 05/03/2021 16:00-18:00
- Pràctica 8 (S5): 25/03/2021 14:45-18:45. Calci en llet
- Pràctica 3 (S6): 26/03/2021 14:45-18:45. Polifosfats
- Pràctica 6 (S7): 13/04/2021 14:45-18:45. Oxidabilitat (permang.)
- Pràctica 2 (S8): 14/04/2021 14:45-18:45. Alcalinitat en aigües
- Pràctica 4/7 (S9): 28/04/2021 14:45-18:45 Clorurs/Cendres i humitat
- Pràctica 9 (S10): 29/04/2021 14:45-18:45 Ferro en aliments
- Pràctica 5 P1 (S11): 10/05/2021 14:45-18:45 Coure i zinc en llautó
- Pràctica 5 P2 (S12): 11/05/2021 14:45-18:45 Coure i zinc en llautó
- Seminari IV, repàs quantitativa: 13/05/2021 16:00-18:00
- Examen part quantitativa: 19/05/2021 11:00-13:00



Anàlisi volumètrica i gravimètrica

- En les valoracions volumètriques es mesura el volum d'una dissolució de concentració coneguda necessària per reaccionar completament amb l'analit.
 - Got de precipitats/Erlenmeyer i bureta
- Les valoracions gravimètriques es diferencien de les anteriors en que es mesura la massa de reactiu i no un volum.
 - Embuts, sistemes de filtració, estufa/mufla, balança analítica



Anàlisi volumètrica

Generalitats

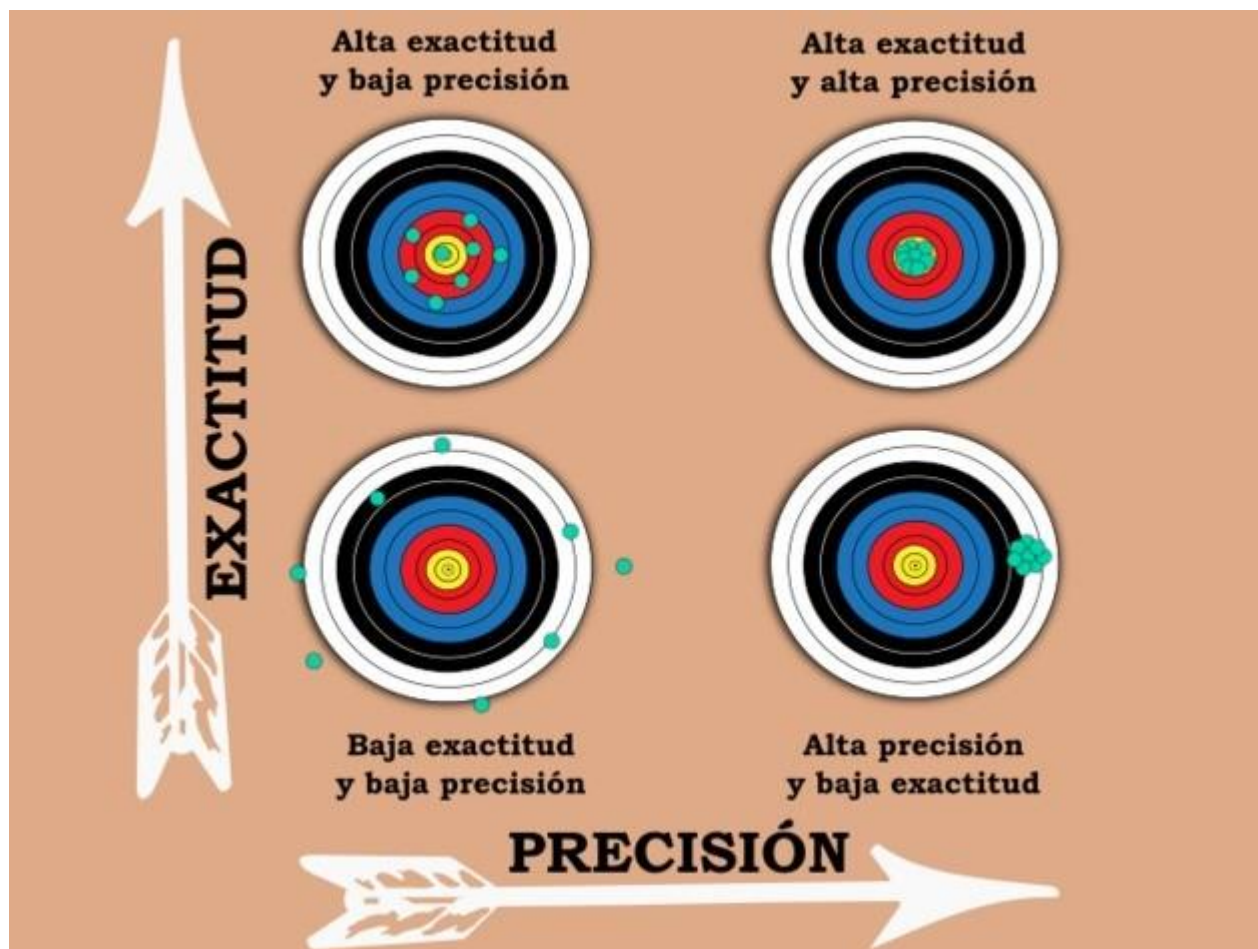
- Tipus: àcid-base, formació de complexos, precipitació, redox.
- Requisits d'una reacció química: quantitativa, ràpida, estequiomètrica, punt final detectable
- Característiques desitjables: existència de patrons primaris i reacció selectiva
- Corbes de valoració (un salt, dos, etc.)
- Detecció del punt final, indicadors químics o instrumentals
- Error de la valoració (punt final, punt d'equivalència, valoració d'un blanc)
- Tipus de valoració:

Directa $R + A \rightarrow P$

Indirecta $R_1 \text{ (excés)} + A \rightarrow I + R_2 \rightarrow P$

Retrocés $R_1 \text{ (excés)} + A \rightarrow R_1 + R_2 \rightarrow P_2$

- Errors: accidentals, sistemàtics (exactitud), aleatoris (precisió)

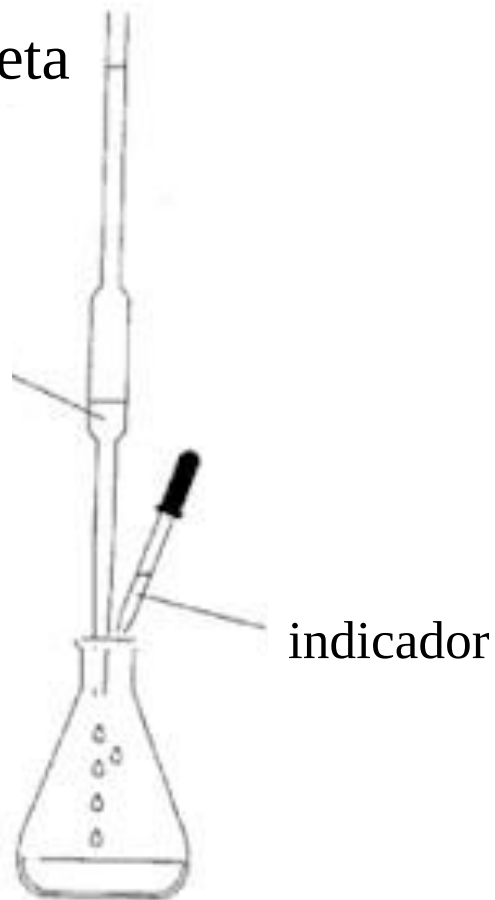


Etales

- 1.- Preparació d'una dissolució de REACTIU VALORANT de concentració perfectament coneguda
- 2.- Adició de volums coneguts de REACTIU VALORANT (prèviament situat en una BURETA) a un volum conegut de dissolució problema que conté a l'analit
- 3.- Obtenció del volum de REACTIU VALORANT necessari per a la reacció completa amb l'analit
4. - Càlcul dels mols d'**A presents en la dissolució problema**
5. - Determinació de la concentració d' analit en la mostra problema

Pipeta

Dis. mostra (conc.
desconeguda)



Bureta

Patró secundari
(conc. coneguda)



No confondre punt d'equivalència i punt final de valoració!

Dissolucions patró primàries i secundàries

- Pesada patró primària, balança analítica (precisió 0.1%). Expressió 4 xifres significatives
 - Evitar ambigüitat amb les xifres significatives.
- Utilització per mesurar la conc. de problema o normalitzar dissolucions (patró secundari, expressió 4 xifres significatives)
- Es solen trobar al dessecador (gel de sílice+CoCl₂ rosat-blau)
- Característiques principals:
 - Composició coneguda
 - Elevada puresa i procediments per garantir-la
 - Estable química i tèrmica (assecatge a la estufa)
 - Solubles al medi de reacció
 - Massa molecular gran
 - No absorbir gasos, reaccions ràpides i estequiomètriques
 - Desitjables: preu assequible i facilitat d'adquirir, segurs per l'operador i medi ambient

Material de vidre volumètric i no volumètric

- M. volumètric per a mostres i dissolucions patró
 - Buretes, pipetes, matrassos aforats
- M. no volumètric per a mesurar volums amb baixa precisió
 - Gots de precipitats (1), erlenmeyers (2), provetes (3), dosificadors de pistó i bulb (4), comptagotes (5).



1)



2)



3)



4)



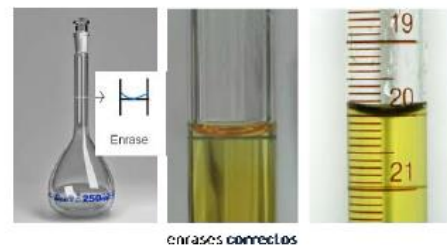
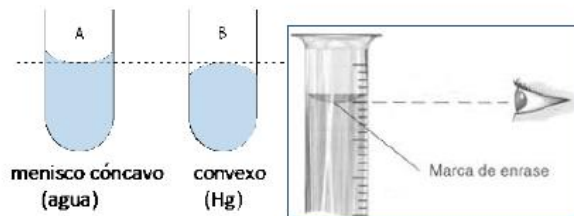
5)

Material volumètric

- **Buretes:** normalització de dissolucions patró secundàries i valoració de mostres problema.
 - Esbandida: amb la dissolució valorant
 - Eliminació de bombolles: error per excés
 - Enrasament a zero: menisc tangent ulls perpendiculars
 - Lectura del punt de viratge: error de valoració
 - Valoració indicativa i vàlida
 - Incertesa de lectura, consumir $\frac{3}{4}$ volum de bureta (ni menys ni més). Exemple guió.

Material volumètric

- **Pipetes:** volums exactes i amb precisió (d. patró o mostra).
 - Esbandida: rentant mb dissolució que es va a pipetejar
 - Enrasament: menisc tangent
 - Abocament: pipeta perpendicular, 45° el got/erlenmeyer.
 - Tipus: aforades (2 o 5 mL) i graduades (precisió?)



Material volumètric

- **Matrassos aforats:** dilució de mostres o patrons a volums coneguts.
 - Esbandida: sempre amb aigua. Per què?
 - Dissolució de sòlids en gots. No s'escalfen
 - Homogeneïtzació i enrasament: afegir mostra/dissolució, homogeneïtzar i enrasar. Fenomen de contracció en líquids de diferent composició



Pesada al laboratori

- **Balança analítica:** només les sptp i les mostres. Almenys 100 mg. Si escau fer una dilució
- Pesada per addició o per diferència: taratge



Elaboració d'informes

- **Tota la informació està al guions (secció 7) i seminari volumetria**
- Presentació: títol, grup, parella, noms i signatures
- Apartats numerats (secció 7 de cada pràctica)
- Contingut obligatori:
 - Dades primàries (masses, volums, absorbàncies) en taules
 - Desenvolupament dels càlculs
 - Resultats intermedis
 - Resultat final expressats amb el nombre de xifres significatives adequat (incertesa)
- Xifres significatives en totes les dades
 - Masses moleculars: amb les xifres conegudes
 - Masses, volums, concentracions, resultat final
- Càlculs previs: pesades prèvies o volums a gastar (2 xifres)
- Resultat final: mitjana $\pm s/\sqrt{N}$

Elaboració d'informes

- **Exemple:** 0.5148, 0.5109 i 0.5046 mg L⁻¹

Mitjana = 0.5101 mg L⁻¹ desv. est. 0.0051468437 mg L⁻¹

$$s / \sqrt{N} = 0.0051468437 / \sqrt{3} = 0.0029715 \text{ mg L}^{-1}$$

Resultat final ($x \pm s / \sqrt{N}$) = (0.5101 $\pm$ 0.0029715) mg L⁻¹

Expressió del resultat final correcta (0.510 $\pm$ 0.003) mg L⁻¹

Altres possibilitats ($x \pm \text{RSD (CV)} = s / \text{mitjana}$) ($x \pm ts / \sqrt{N}$)

Volumetria sovint CV 3%

- Replicats: errors accidentals i incertesa del mètode aplicat

Càlculs

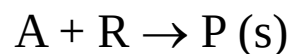
- **Càlculs a realitzar en l'anàlisi volumètrica:**
 - Preparació de patró primària (massa a pesar)
 - Preparació de patró secundària
 - Concentració de patró secundària
 - Quantitat de mostra a prendre
 - Concentració de l'analit
- Models dels càlculs al guió.
- **Assegurar l'anotació de les dades primàries a la llibreta amb xifres significatives**



Anàlisi gravimètrica

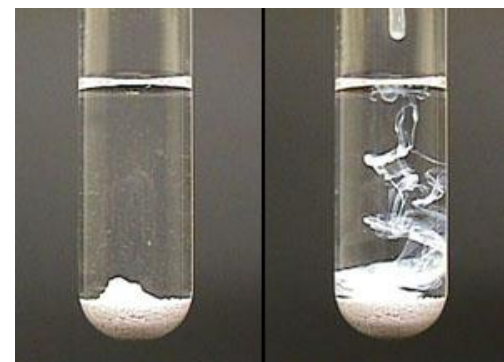
Tipus

- Gravimetria de volatilització: Mètode gravimètric en el qual la senyal procedeix de la perduda d'una espècie volàtil
- Electro gravimetria: Mètode gravimètric en el qual la senyal és la massa de l'electrodepòsit format en el càtode o en l'ànode d'una celda electroquímica
- Gravimetria de precipitació: Mètode gravimètric en el qual la senyal és la massa d'un precipitat
 - L'analit es separa de la resta de components per precipitació **quantitativa** amb un reactiu adient (precipitant). L'analit es determina mitjançant pesada del precipitat format (P) de **composició coneguda** i relacionat **estequiomètricament amb l'analit**



Etapes

- Neteja i taratge
- Pesada de la mostra
- Dissolució de la mostra i eliminació/emmascarament de les interferències
- Obtenció del compost insoluble
- Comprovació de la precipitació total
- Digestió del precipitat amb les aigües mares
- Filtració i rentatge del precipitat
- Tractament tèrmic (puresa i estabilitat)
- Refredament en dessecador
- Pesada final del compost obtingut
- Càlcul de la concentració d'analit



Taratges



- Gresols de ceràmica
- Mesurar la massa dels recipients buits (condicions similars)
- Marcar amb llapis a la base
- Neteja: escalfar a la flama oxidant (10 min aprox) i dessecador per temperar-los i no tocar amb els dits nus (error per excés)



- Gresol filtrant:
- Neteja: amb aigua acidula i sabó o amb dissolució HNO_3 i aigua (1:1) si tenen precipitat. Es renta la placa porosa de vidre sinteritzat amb vuit i aigua. Assecatge a 110° almenys 10 min. Temperament i tararatge
- Taratge fins a massa constant (dues vegades), solament oscil·la l'última xifra. I la mostra obtinguda ha de pesar preferentment almenys 0.2000 g

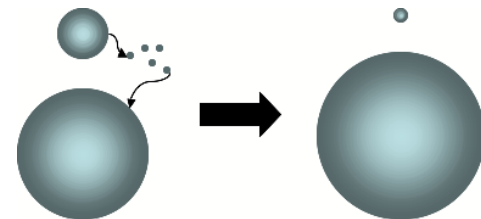
Tipus de precipitat

- Cristal·lins: grandària de partícula (> 100 nm)
 - Filtració afavorida
 - Disminució del temps d'anàlisi
- Col·loïdals: grandària de partícula (1-100 nm)
 - Filtració difícil, queden en suspensió
 - Moviment brownià (continu i aleatori)
 - Efecte Tyndall (dispersió de la radiació)
 - Normalment superfície carregada
- Gelatinosos: pptats col·loïdals que han absorbit molta aigua

Compostos insolubles

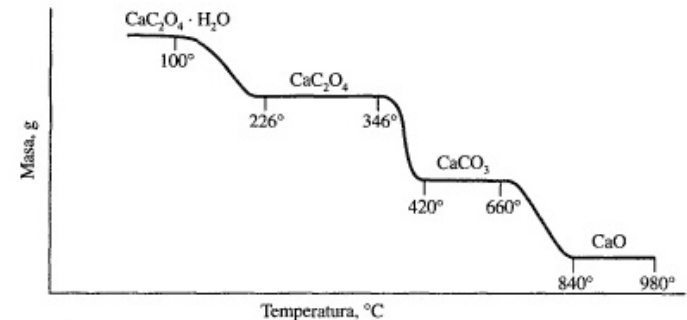
- Precipitat cristal·lí: adició de reactiu lenta i agitant (sovint en calent) per obtenir la puresa i grandària màximes
- Precipitat col·loïdal: adició de reactiu ràpida i a temperatura ambient
- Agent precipitant
 - Propietats principals: selectiu, pptat cristal·lí, filtrable, rentable, solubilitat baixa, estequiometria definida, no reaccionar amb els components de l'atmosfera (no higroscòpic)
- Comprovar la precipitació quantitativa
- Digestió: pptat en contacte amb aigües mares en calent.
 - Finalitat: obtenir partícules grans i més pures
 - Pptats cristal·lins: expulsar ions estranys, reparar defectes i creixement dels cristalls (ex. BaSO_4 , CaC_2O_4 , etc.)
 - Pptats col·loïdals: expulsar ions estranys, però no creixen. Floculació, adició de reactiu

Procés de maduració d'Ostwald



Compostos insolubles

- Filtració i rentatge del precipitat:
 - Rentat: cristal·lins amb ió precipitant (efecte de l'ió comú) i col·loïdal amb electròlit. No ha de dissoldre el pptat, ni peptitzar-lo, no formar productes volàtils, elevada volatilitat, no interferir.
- Tractament tèrmic: eliminar humitat i substàncies volàtils. Formar un pptat estable i forma definida.
 - Paper de filtre sense cendres format per cel·lulosa molt pura (700°C)
 - Gresols filtrants de vidre sinteritzat i assecatge a menys de 250°



- Filtració: sobre paper i tractament tèrmic.
 - Paper gravimètric gruixut i mal·leable. Embut de tija llarga i “filtració penjada”. Gravetat.
 - Escurar el paper, col·locar en triangle de ceràmica i escalfar suaument (evaporació H_2O) evitant cremar el paper a la flama. Augmentem temperatura del encenedor i després mufla.

Compostos insolubles

- Filtració sobre gresol filtrant i tractament tèrmic:
 - Taratge dels gresol prèvi
 - Filtració amb kitasato, succió a buit, rentatge, estufa i dessecador.
- Efecte boia: la pesada en calent és menor que freda



Factor gravimètric i aplicacions

- És la constant de proporcionalitat entre la massa del precipitat que s'obté i la massa de l'analit:



- Aplicacions de l'anàlisi gravimètrica:
 - AgCl, CaC₂O₄, PbCrO₄, PbSO₄, AgI, cuprón i Cu, Ni i dimetilglioxima.

