



TEXTOS
DOCENTS

Introducció a l'Experimentació en Química Analítica

José Luis Beltrán
Gemma Fonrodona
Jacinto Guiteras
Roser Rubio

TEXT-GUIA



EDICIONS
UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Departament de Química Analítica

INTRODUCCIÓ A L'EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA ANALÍTICA

INTRODUCCIÓ A L'EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA ANALÍTICA

JOSÉ LUIS BELTRÁN
GEMMA FONRODONA
JACINTO GUITERAS
ROSER RUBIO

Departament de Química Analítica

TEXT-GUIA

PRÒLEG

La "Introducció a l'Experimentació en Química Analítica" del pla d'estudis de 1992, amb 7,5 crèdits experimentals, és una assignatura troncal del primer Cicle de la llicenciatura de Química.

L'experiència del Departament de Química Analítica en la impartició de classes pràctiques ha demostrat que l'existència d'un manual de laboratori pot ésser de gran utilitat pels alumnes. Aquest manual però, no hauria d'ésser un conjunt de protocols a seguir exactament, sinó més aviat una guia basada en una bibliografia concreta que marqui clarament els objectius i els diferents camins possibles a seguir per dur-los a terme, però de manera que l'alumne hagi de prendre iniciatives i decisions.

Un manual de pràctiques facilita la tasca del professor i de l'alumne, ja que allibera una part del temps de la dedicació del professor, que així pot atendre altres tipus de dubtes i conduir l'alumne a una discussió més profunda sobre altres temes relacionats amb cada experiència proposada i d'altra banda l'alumne disposa d'una informació bàsica que té sempre al seu abast i que pot ampliar amb la bibliografia recomanada i amb la orientació del professor.

Amb aquesta assignatura es pretén que l'alumne es formi en els aspectes següents:

- Les característiques del treball al laboratori de Química Analítica.
- Aplicació de la informació trobada a la bibliografia a un procediment analític.
- Realització de volumetries, gravimetries i utilització de tècniques instrumentals senzilles.
- Redacció d'una llibreta de laboratori i expressió dels resultats obtinguts en un informe final.

Aquesta assignatura bàsica és necessària per a cursar-ne d'altres posteriors que completaran la formació analítica de l'alumne.

Aquest text ha estat elaborat pels professors titulars del Departament de Química Analítica Josep Lluís Beltrán i Abadia, Gemma Fonrodona i Baldajos, Jacint Guiteras i Rodríguez i Roser Rubio i Rovira. El Gabinet d'Avaluació i Innovació Universitària (GAIU) ha concedit dos ajuts, l'un destinat a l'elaboració d'aquest text-guia i l'altre com a suport a la incorporació de la informàtica en aquesta assignatura.

Barcelona, Setembre 1994

ÍNDEx

Introducció	5
Introducció a l'experimentació en química analítica	7
L'assignatura en el marc de l'actual pla d'estudis	7
Coneixements previs	7
Contingut de l'assignatura	7
Relació amb altres assignatures	8
Programa de l'assignatura	8
Seguretat i residus	11
Material d'ús freqüent al laboratori analític	17
 Consideracions generals	23
Esquema general del procediment analític a seguir	25
Respecte dels càlculs previs	26
Respecte de la pesada de la mostra	28
Respecte del diari de laboratori	28
Respecte de la neteja del material de laboratori	29
Expressió de la concentració	31
Sobre l'anàlisi gravimètrica	35
Sobre les determinacions colorimètriques	38
Sobre les mesures potenciomètriques	42
Dissolucions auxiliars	47
Indicadors	49
Sobre l'atac de la mostra	51
 Dissolucions patró	55
Dissolucions patró per a colorimetries i potencimetries	57
Dissolució d'àcid sulfúric	59
Dissolució d'hidròxid de sodi	62
Dissolució d'àcid perclòric en acètic	64

Dissolució d'àcid etilendiaminotetraacètic	67
Dissolució de permanganat de potassi	69
Dissolució de tiosulfat de sodi	72
Dissolució de nitrat de plata	74
Dissolució de tiocianat	76

Determinacions volumètriques	79
Determinació d'àcid acetilsalílic en aspirina	81
Determinació de l'acidesa d'una llet en pols	83
Determinació de la puresa d'una mostra de bòrax	85
Determinació de nitrogen. Mètode de Kjeldahl	87
Determinació de la puresa d'una mostra d'acetat de sodi	91
Determinació de la puresa d'amoxicilina sòdica	93
Determinació de la puresa d'una mostra d'antipirina	95
Determinació volumètrica d'alumini	97
Determinació volumètrica de calci	99
Determinació volumètrica de magnesi	101
Determinació volumètrica de cobalt	103
Determinació volumètrica de coure (complexometria)	105
Determinació volumètrica de níquel	107
Determinació volumètrica de plom	109
Determinació volumètrica de zinc	111
Determinació volumètrica de sulfats	113
Determinació de l'índex de permanganat d'un vi	115
Determinació volumètrica de ferro	118
Determinació de peròxid d'hidrogen	121
Determinació d'àcid ascòrbic en preparats farmacèutics	123
Determinació del contingut de clor actiu en un lleixiu	125
Determinació volumètrica de coure (oxidació-reducció)	127
Determinació volumètrica d'halurs (Cl ⁻ , Br ⁻ o I ⁻)	129
Anàlisi d'aigües	131
Anàlisi de greixos vegetals	134

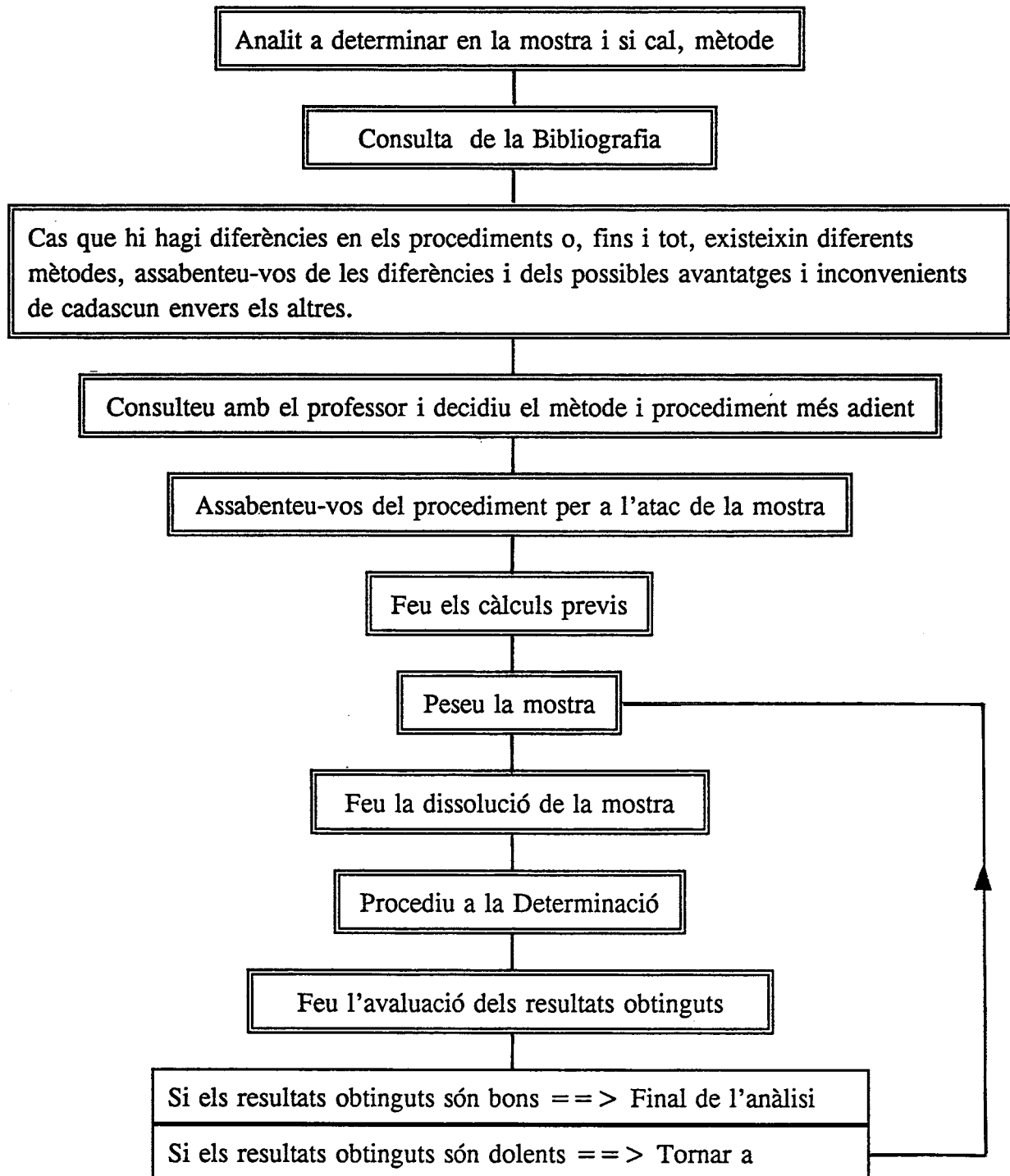
Determinacions gravimètriques	137
Determinació gravimètrica d'alumini	139
Determinació gravimètrica de coure	141
Determinació gravimètrica de ferro	143
Determinació gravimètrica de magnesi o zinc	145
Determinació gravimètrica de níquel	147

Determinació gravimètrica de plom	149
Determinació gravimètrica d'estany	151
Determinació gravimètrica de sulfats	154
Determinació gravimètrica de sílice	156
Determinacions colorimètriques i espectrofotomètriques	159
Determinació colorimètrica de crom (VI)	151
Determinació colorimètrica de ferro(III)	163
Determinació colorimètrica d'amoni	165
Determinació colorimètrica de plom (II)	167
Determinació colorimètrica de fosfats	170
Determinació colorimètrica de vanadi(V)	172
Determinació turbidimètrica de sulfats	174
Mètode de Job o de les variacions contínues	176
Determinació del pK_a d'un indicador	179
Determinacions potenciomètriques	185
Valoracions potenciomètriques àcid-base	187
Determinació d'àcid fosfòric en begudes de cola	189
Determinació de l'acidesa total d'un vi	191
Determinació del pK_a d'un àcid monopròtic	193
Determinació de sucres en xarops	197
Determinació de sulfamides	199
Determinació potenciomètrica d'halurs	201
Determinació del producte de solubilitat del AgCl	203
Determinació de la puresa d'una mostra de vitamina B ₁	208
Procediment normalitzat de treball (PNT)	211
Redacció d'un procediment normalitzat de treball	213
Annex I	217

CONSIDERACIONS GENERALS

CONSIDERACIONS GENERALS

Esquema general del procediment analític a seguir en el laboratori



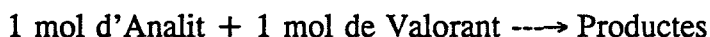
Respecte dels càlculs previs

Abans de poder fer qualsevol determinació volumètrica, és necessari conèixer de quina quantitat de mostra s'ha de partir per a fer l'anàlisi. Aquesta quantitat haurà d'ésser calculada prèviament en funció de:

- # El percentatge aproximat de contingut de l'analit en la mostra,
- # el material volumètric disponible i
- # les concentracions dels valorants.

A partir del contingut aproximat del analit a la mostra, es pot calcular el pes de mostra necessari per tal de consumir finalment un volum de valorant del ordre del 80% del contingut de la bureta, així per exemple si la bureta és de 25 ml, el volum adient per a fer el càlcul previ serà d'uns 18-20 ml, i si el volum de la bureta és de 10 ml, aquest volum serà 7-8 ml. *Mai es pot reomplir una bureta per acabar una valoració.*

Per exemple si es tracta d'una mostra que conté aproximadament el 30% de l'analit a determinar, disposem d'una bureta de 25 ml i el valorant té una concentració de 0,1 mol dm⁻³ (0,1 M ≡ 0,1 N)



$$\frac{20 \text{ ml}}{10^3 \text{ ml/l}} \times \frac{0.1 \text{ mol de valorant}}{1} \times \frac{1 \text{ mol d'analit}}{1 \text{ mol de valorant}} \times \frac{\text{Pes molecular de l'analit (en g)}}{1 \text{ mol d'analit}} \times$$

$$\frac{100 \text{ g de mostra}}{30 \text{ g d'analit}} = A \text{ g de mostra a pesar}$$

Cal tenir en consideració l'estat físic de la mostra, és a dir, si aquesta és un sòlid o un líquid, ja que en el primer cas, generalment, la mostra s'haurà de pesar i en el segon cas la mostra es podrà pesar o bé se n'haurà de prendre una alíquota amb el material volumètric adient.

Si la *mostra és sòlida* es determina la quantitat de mostra a pesar tenint en compte les consideracions anteriors. Quan la quantitat de mostra a pesar, obtinguda en el càlcul previ (en l'exemple la quantitat A), és **més gran de 0,1 g**, es pesa per diferència i la mostra es col·loca directament en un erlenmeyer (si la mostra és de fàcil dissolució i/o bé no deixa cap residu o aquest no s'ha de filtrar) o bé en un vas de precipitats (si en l'atac la mostra deixa algun residu que pugui interferir en la determinació i que per tant calgui filtrar). Cas que la quantitat obtinguda pel càlcul previ sigui **menor de 0,1 g**, cal pesar més mostra i fer les dilucions adients. En aquest cas la mostra pesada s'introdueix en un matràs aforat si és fàcilment soluble o bé en un vas de precipitats des de qual, després de la seva dissolució, es transvasa amb molta cura a un matràs aforat d'un volum prèviament determinat.

Sempre que s'hagi de pesar una mostra, la pesada s'ha de dur a terme en una balança analítica (balança amb precisió de 0,1 mg) i el valor de la concentració s'obtindrà a partir de tres valors independents, és a dir de tres pesades independents de la mostra. *Si el percentatge aproximat d'una mostra sòlida està referit a mostra seca és necessari prèviament assecar la mostra a 105° durant uns 60 minuts i després deixar que es refredi dins d'un dessecador fins a temperatura ambient abans de procedir a la pesada de la mostra.*

Quan la mostra que s'hagi de pesar sigui un líquid, i l'ordre de pesada sigui superior a 0,1 g, es pesen en primer lloc, conjuntament: un erlenmeyer petit o vas de precipitats contenint la mostra i un comptagotes. Després es pren la mostra amb el comptagotes i s'aboca en el recipient adient, i es torna a pesar el conjunt anterior, després de treure la quantitat de mostra. Per diferència es pot calcular el pes de mostra. Si el pes de mostra és inferior a 0,1 g cal pesar-ne més i després diluir.

Si la *mostra és líquida* es calcula el volum a prendre tenint en compte les consideracions anteriors utilitzant sempre una pipeta volumètrica. Cas que per aquesta quantitat no hi hagi pipeta disponible s'utilitza la de volum més proper i es fan els càlculs previs per tal de comprovar si aquest volum permet mantenir les mateixes condicions de treball. Quan el volum obtingut mitjançant el càlcul previ sigui molt petit cal prendre'n més i posteriorment fer les dilucions corresponents. Sempre que sigui possible hom ha de prendre diferents volums de mostra per tal d'obtenir dilucions diferents.

Cas de fer una determinació gravimètrica, cal també conèixer de quina quantitat de mostra s'ha de partir per fer l'anàlisi. Aquesta quantitat ha d'ésser calculada prèviament en funció de:

El percentatge aproximat de contingut de l'analit en la mostra,

i la quantitat d'espècie precipitada que es vol obtenir

A partir d'això es realitza el càlcul previ de la quantitat de mostra a prendre i es procedeix

de forma similar a la que abans s'ha descrit, tenint en compte que es vol obtenir de l'ordre de 0,2 g de l'espècie a pesar.

Respecte de la pesada de la mostra

La pesada de la mostra en el cas de mostra sòlida es farà sempre per triplicat, en balança analítica, i per diferència. En algunes ocasions una mostra líquida es pot pesar de forma similar a com es fa en el cas d'un sòlid.

Es recomana la pesada per diferència, ja que en aquesta metodologia es fa menys error relatiu. Consisteix en pesar (amb precisió de 0,1 mg) el pesa substàncies amb la mostra, i tornar-lo a pesar un cop s'ha tret la quantitat de mostra aproximada a la corresponent al càlcul previ.

Cal pesar una quantitat exactament coneguda i que sigui aproximadament igual a l'obtinguda al càlcul previ.

Totes les pesades realitzades s'han d'apuntar directament al diari de laboratori, MAI EN UN FULL A PART.

Respecte del diari de laboratori

És important assenyalar la necessitat de portar un Diari de Laboratori, especialment en un laboratori de Química Analítica. Ja es coneixen les dues finalitats del Diari, la primera el fet de tenir per escrit els procediments experimentals, les incidències observades i els resultats obtinguts en cadascuna de les experiències realitzades i la segona que un altre persona pugui continuar o repetir una determinada experiència descrita al Diari.

Així doncs, es pot dir que un Diari de Laboratori ha de tenir les següents característiques:

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1.- Explicar tot el que s'ha fet.2.- Detallar el que s'ha observat.3.- Ser comprensible per a qualsevol altre persona. |
|--|

A més l'alumne ha d'aprendre a escriure aquest Diari en el propi laboratori, ja que cal anotar les incidències quan es produeixen, no més tard. Cal habitar-se a fer-ho ràpidament i concisament, però aportant tota la informació. És per això que un bon treball al laboratori,

ha de quedar reflectit en un bon Diari de Laboratori.

Recordeu que els punts a assenyalar al diari de cada pràctica han de ser els següents:

- * Títol de la pràctica
- * Data
- * Objectiu
- * Dades inicials de la mostra:
 - # Percentatge aproximat
 - # Estat físic
 - # Aspecte ...
- * Bibliografia consultada
- * Esquema breu del procediment seleccionat
- * Càlculs previs
- * Material utilitzat
- * Calibratge de l'aparell (si s'escau)
- * Anotacions de totes les dades experimentals:
 - # pesades
 - # dilucions
 - # volums
 - # concentracions dels reactius utilitzats
 - # etc
- * Incidències particulars o generals sobre el procediment, o la mostra, possibles problemes, etc
- * Càlculs finals: Expressió dels resultats obtinguts
- * Autoavaluació dels resultats obtinguts, com a criteri per a reconèixer la seva fiabilitat i la necessitat, si cal, de repetir una experiència.

Respecte de la neteja del material de laboratori

Per desenvolupar qualsevol treball al laboratori cal tenir molta cura en la neteja del material i de la taula de treball.

La neteja del material s'ha de fer immediatament després de cada operació, ja que resulta més fàcil netejar quan es coneix la naturalesa dels residus. El material analític HA D'ESTAR SEMPRE NET. En la majoria dels casos, la neteja es du a terme seguint l'esquema següent esquema:

-
- * Es renta amb aigua i sabó, després d'haver retirat amb una espàtula o vareta de vidre el màxim de residus.
 - * Ocasionalment es poden pot utilitzar àcids, bases o dissolvents orgànics per acabar d'eliminar tots els residus.
 - * Si s'ha de realitzar una anàlisi molt acurada, i especialment en la determinació de components traça, el material requereix una neteja amb tractaments específics.
 - * La última operació de rentat és esbandir tot el material amb l'aigua desionitzada disponible al laboratori.
 - * El material net s'asseca normalment a l'aire, o bé utilitzant una estufa de dessecació. En aquest últim cas el material s'ha d'introduir a l'estufa sense taps ni claus. *Mai s'ha de posar el material volumètric a l'estufa.*

Bibliografia

SKOOG, D.A. , WEST, D.M., *Química Analítica*. 4^a. ed. McGraw-Hill, 1989, pàgs 577-580, 568-576, 601.

HARRIS, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A., 1992, pàgs 13.

BERMEJO MARTINEZ, F., *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*. 7^a ed. Paraninfo, 1991, pàg. 767.

EXPRESSIÓ DE LA CONCENTRACIÓ

La paraula "concentració" s'utilitza freqüentment per a referir-se a la quantitat de substància en un volum de dissolució determinat. La unitat bàsica en el Sistema Internacional, és el mol m^{-3} , però les unitats pràctiques són el mol dm^{-3} o el mol l^{-1} , éssent aquestes últimes unitats idèntiques, ja que $1 \text{ dm}^{-3} \equiv 1 \text{ l}$.

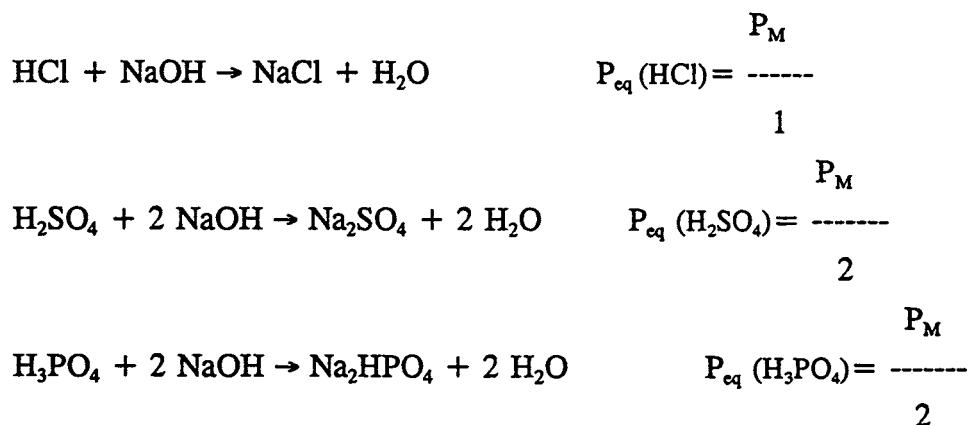
Anomenarem com a **molaritat** aquella concentració que està expressada en mol dm^{-3} i que es trobarà escrita amb una M, així:

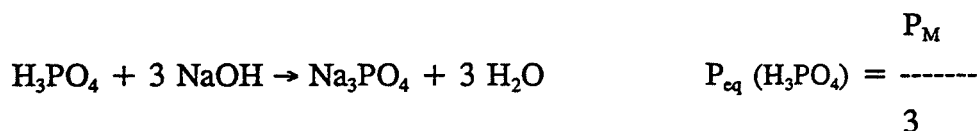
$$M = \frac{\text{mols de solut}}{\text{volum de dissolució (l)}}$$

Existeix però, un altre forma d'expressar la concentració, sovint utilitzada en les determinacions volumètriques; aquesta nomenclatura implica en primer lloc la definició de **pes equivalent**, que està relacionat amb el tipus de reacció que té lloc. Quan la concentració s'expressa com a equivalents de solut per volum de dissolució en dm^{-3} s'anomena **normalitat** i s'escriu com a N

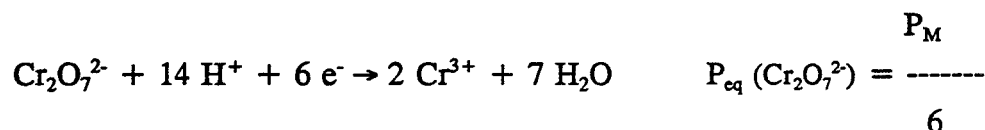
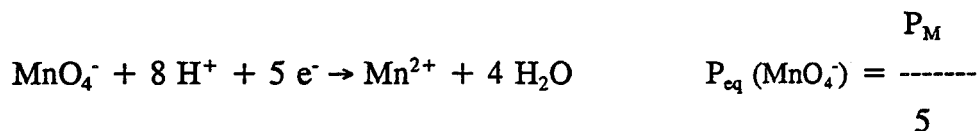
$$N = \frac{\text{equivalents de solut}}{\text{volum de dissolució (l)}}$$

En les reaccions de neutralització es defineix «l'equivalent d'un àcid (o d'una base) com aquella entitat que en una reacció determinada es combina a una entitat d'ions hidrogen valorables». Així, per exemple:





En el cas de reaccions d'oxidació-reducció es defineix «l'equivalent d'un oxidant (o d'un reductor) com aquella entitat que en una reacció determinada es combina a una entitat d'electrons». Així, per exemple:



Es fàcilment observable que:

$$0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \equiv 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

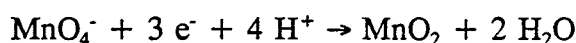
$$0,1 \text{ N NaOH} \equiv 0,1 \text{ M NaOH}$$

$$0,1 \text{ N MnO}_4^- \equiv 0,02 \text{ M MnO}_4^-$$

$$0,1 \text{ N I}_2 \equiv 0,05 \text{ M I}_2$$

així mentre totes les solucions normals tenen la mateixa concentració equivalent de la substància, poden diferir en el contingut en les respectives solucions molars.

El pes equivalent d'un reactiu pot variar en funció de l'estequiometria de la reacció en que intervé, per exemple:



Els matrassos retolats en termes de normalitat ho han d'ésser de forma clara i inequívoca, atès que poden produir-se confusions quan el reactiu pot presentar diferents pesos equivalents. Així doncs, les concentracions expressades com a normalitats han d'ésser acompanyades per la reacció de referència.

A més de expressar la concentració com a molaritat o normalitat, hi ha altres formes d'expressar-la, entre les més freqüents cal esmentar:

Concentració en percentatge o tant per cent: Aquesta nomenclatura pot donar lloc a confusió si no s'identifica amb cura el tipus de percentatges al que es refereix; els més freqüentment emprats són:

$$\% \text{ en pes (p/p)} = \frac{\text{pes solut}}{\text{pes dissolució}} \times 100$$

$$\% \text{ en volum (v/v)} = \frac{\text{volum solut}}{\text{volum dissolució}} \times 100$$

$$\% \text{ en pes-volum (p/v)} = \frac{\text{pes solut}}{\text{volum dissolució}} \times 100$$

Parts per milió, ppm: S'utilitza en el cas de treballar amb dissolucions molt diluïdes:

$$\text{ppm} = \frac{\text{pes solut (g)}}{\text{pes dissolució (g)}} \times 10^6 = \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$$

Si les dissolucions són encara més diluïdes s'empran les parts per bilió que corresponen a:

$$\text{ppb} = \frac{\text{pes solut (g)}}{\text{pes dissolució (g)}} \times 10^9 = \frac{\text{ng}}{\text{g}}$$

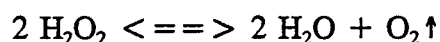
L'IUPAC desaconsella l'ús com unitat de la part per bilió per considerar-la ambigua, és però la milèsima part de la part per milió.

Aquestes dues unitats de concentració es refereixen estrictament a un percentatge en pes/pes. Com a relació pes/volum hi ha el $\mu\text{g/ml}$ i ng/ml . Quan s'utilitzen dissolucions molt diluïdes on la densitat es pot considerar la de l'aigua el $\mu\text{g/ml}$ equival a la ppm.

De vegades hi ha altres formes d'expressar la concentració que només s'utilitzen en activitats determinades, com per exemple, entre d'altres:

Els **graus francesos** (cg de CaCO_3/l) o **graus alemanys** (cg de CaO/l) que es poden utilitzar per a expressar la duresa de l'aigua.

Els **volums** (que corresponen als litres d'oxigen despressos en condicions normals a la reacció de descomposició del peròxid d'hidrogen:



que s'utilitzen per a expressar la concentració del peròxid d'hidrogen.

El **títol** que es defineix com el pes de substància que reacciona exactament amb 1 ml de reactiu.

Bibliografia

UNIÓ INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA I APLICADA, *Compendi de Nomenclatura de Química Analítica*. Institut d'Estudis Catalans, Monografies de la Secció de Ciències, 4, 1987, pàgs 267-282.

VOGEL, A.I., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* 5th ed. Longman, 1989, pàgs 259-260.

SKOOG, D.A. , WEST, D.M., *Química Analítica*. 4^a. ed. McGraw-Hill, 1989, pàgs 11-16.

HARRIS, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A., 1992, pàgs 4-9.

BERMEJO MARTINEZ, F., *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*. 7^a ed. Paraninfo, 1991, pàg.780.

CONSIDERACIONS GENERALS SOBRE L'ANÀLISI GRAVIMÈTRICA

L'anàlisi gravimètrica es basa en la mesura del pes d'una substància de composició coneguda que està relacionada químicament amb l'analit. Hi ha dos tipus d'anàlisis gravimètrics: les basades en processos de precipitació i les basades en processos de volatilització.

En els processos de precipitació es determina el pes d'una substància molt insoluble que es forma a partir de l'analit mitjançant una reacció química o electroquímica.

En els processos de volatilització, es separa, o bé l'analit (si aquest és volàtil), o bé un compost volàtil que es genera a partir de l'analit mitjançant una reacció química o electroquímica, o un procés tèrmic. En aquest cas es pot mesurar la pèrdua de pes provocada per la separació del compost volàtil (mètodes indirectes o per diferència) o l'augment de pes d'un suport en el qual s'absorbeix el compost volatilitzat (mètodes directes).

En les pràctiques que integren aquesta assignatura únicament es fan gravimetries que impliquen un procés de precipitació. Tanmateix, el procés d'assecat d'una mostra per a eliminar la humitat, permet, si es mesura la pèrdua de pes de la mostra, la determinació del seu contingut d'aigua i és, per tant, un mètode gravimètric de volatilització.

Una gravimetria de precipitació inclou les etapes següents:

1. Obtenció d'un compost insoluble

Aquest procés consta de:

- Pesada de la quantitat de mostra necessària per a obtenir un pes de precipitat de l'ordre de 0,1-0,2 g.
- Dissolució de la mostra i eliminació - o emmascarament - de les possibles interferències.
- Formació del compost insoluble per addició d'un agent precipitant. Normalment la precipitació es fa en calent i amb agitació i afegint el reactiu en petites porcions.
- Comprovació de que la precipitació ha estat completa, afegint unes gotes de l'agent precipitant al líquid que sobreneda després de deixar sedimentar el precipitat.
- Digestió del precipitat, per tal d'obtenir partícules més pures i més fàcils de filtrar.

2. Filtració i rentat del precipitat

- En funció del tractament tèrmic posterior, la filtració es pot dur a terme:
 - a) Amb paper de filtre sense cendres, que a continuació s'introdueix en un gresol de porcellana, si el tractament es fa a temperatura elevada, de l'ordre de 900°C (Gravimetria de calcinació).
 - b) Amb gresols de vidre amb una placa porosa si el tractament es fa a temperatura baixa, entre 105 i 150°C (Gravimetria de dessecació). En aquest cas es pot afavorir el procés de filtració mitjançant un sistema de buit.

Existeixen papers sense cendres i gresols de placa filtrant amb diferents porositats. Cal seleccionar-ne la porositat en funció de la grandària de les partícules del precipitat. Normalment en els procediments gravimètrics descrits a la bibliografia s'indica el tipus de paper o gresol que cal emprar en la filtració.

- Rentat del precipitat, per assegurar que no conté substàncies diferents a la que es vol determinar. El líquid de rentat conté normalment aigua, un electròlit (per evitar la peptització del precipitat) i, de vegades, un ió comú.

3. Tractament tèrmic i pesada del compost insoluble fins a pes constant (diferència de pes de dues pesades successives igual o inferior a 0,0002 g)

Cal fer-lo per assegurar l'obtenció d'un compost d'estequiometria definida. Quan n'hi ha prou amb una temperatura moderada (105-150°C) s'utilitza una estufa i quan cal una temperatura molt elevada (de l'ordre de 900°C) s'utilitza un forn de mufla. En ambdós casos cal fer un taratge previ dels gresols que s'utilitzen. Aquest taratge s'ha de fer també fins a pes constant i a la mateixa temperatura a la qual posteriorment es sotmetrà el precipitat.

4. Càlcul del percentatge d'analit a la mostra a partir del pes de precipitat

Com sempre en anàlisi quantitativa, les determinacions gravimètriques s'han de fer com a mínim per triplicat.

Seguretat i residus

Els forns de mufla arriben a temperatures molt elevades. Cal prendre precaucions en la manipulació del material que s'hi col·loca:

- Poseu-vos sempre guants aïllants especials.
- Utilitzeu sempre pinces per a gresols per a introduir-los a la mufla i treure'ls i per manipular-los quan estiguin calents.
- En treure els gresols de la mufla, dipositeu-los inicialment damunt plaques de material refractari.

La capacitat de les mufles és limitada. Si els vostres gresols no hi queben fàcilment, aviseu el professor. No intenteu ficar-los de manera forçada.

Els gresols es neteixen fent-los bullir una estona amb HNO_3 concentrat. Feu el tractament a la vitrina de gasos i preneu totes les precaucions necessàries per a la manipulació d'aquest reactiu. En acabar, aboqueu l'àcid - UN COP FRED - als recipients destinats a la recollida de l' HNO_3 per a rentar.

Abans de netejar els gresols és convenient de llençar el precipitat que contenen als contenidors destinats a la recollida de residus sòlids que hi ha al laboratori.

Observacions

Es convenient marcar els gresols ABANS DE TARAR-LOS A PES CONSTANT per tal de poder-los identificar. Els gresols de placa filtrant es poden marcar amb un llapis o un retolador resistent a l'aigua. Els gresols de porcellana es marquen amb una dissolució de FeCl_3 .

Els gresols calents es deixen refredar fins a temperatura ambient dins d'un dessecador abans de pesar-los (aproximadament uns trenta minuts). Això evita l'absorció d'humitat de l'ambient.

En posar els gresols dins del dessecador, cal esperar uns 10 minuts abans de tapar-lo completament, per tal d'evitar que l'augment de temperatura de l'aire interior faci saltar la tapadora.

Quan la filtració s'ha fet amb paper i cal fer després un tractament del precipitat a temperatura molt elevada, CAL CARBONITZAR EL PAPER DE FILTRE I CREMAR EL CARBÓ, SENSE QUE ARRIBI A INFLAMAR-SE, ABANS D'INTRODUIR ELS GRESOLS A LA MUFLA. Això es fa escalfant el gresol amb la flama d'un Bunsen. Abans de començar, consulteu la bibliografia recomanada, que explica detalladament el procediment, i comenteu-lo amb el professor.

Bibliografia

VOGEL, A.I., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* 5th ed. Longman, 1989.

SKOOG, D.A. , WEST, D.M., *Química Analítica*. 4ª. ed. McGraw-Hill, 1989, pàgs. 564-588

KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J., BRUCKENSTEIN, S., *Análisis Químico Cuantitativo*. 4ª ed. Libreria y Editorial Nigar, S.R.L., 1977, págs. 553-566.

BERMEJO MARTINEZ, F., *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*. 7ª ed. Paraninfo, 1991.

CONSIDERACIONS GENERALS SOBRE LES DETERMINACIONS COLORIMÈTRIQUES

Objectiu

La colorimetria es un mètode òptic que permet la determinació de la concentració d'una substància que sigui present en una mostra en continguts inferiors a l'1 %. La substància a determinar ha d'ésser susceptible de desenvolupar una espècie colorada, a partir de l'addició d'uns reactius i a més la intensitat d'aquesta coloració ha d'estar relacionada linealment amb la concentració d'analit dins un interval determinat.

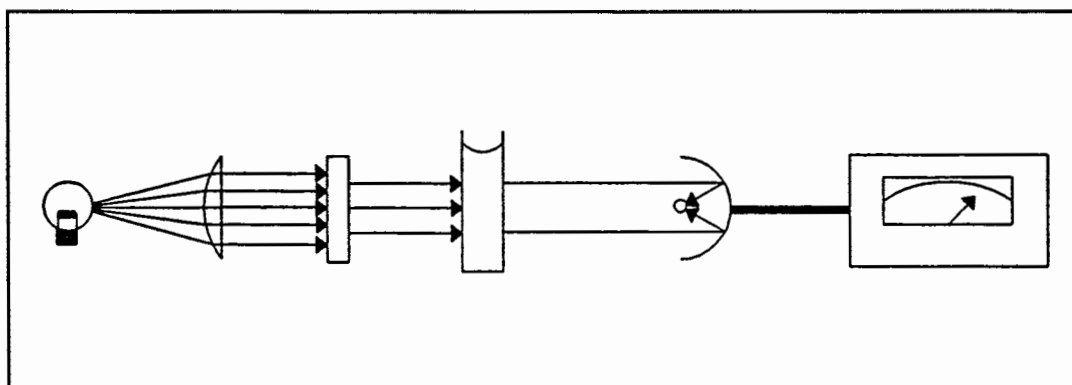
Introducció

Quan un feix de llum travessa una dissolució amb un solut absorbent, la intensitat d'aquest feix es disminueix per causa de l'absorció d'una part de l'energia radiant d'una freqüència característica per part de molècules o d'ions del solut quan s'exciten a nivells energetics superiors. En general es pot dir que:

$$I_o = I_a + I_t + I_r$$

on I_o és la intensitat de llum incident, I_a és la intensitat de llum absorbida, I_t és la intensitat de llum transmesa i I_r és la intensitat de llum reflectida. Freqüentment la intensitat de llum reflectida, I_r , pot ser eliminada.

Els nostres ulls detecten longituds d'ona de la llum visible no absorbida, és a dir, la llum transmesa. Les mesures de la quantitat de llum transmesa es poden fer amb un instrument anomenat colorímetre, un esquema del qual es mostra a la figura i que consta fonamentalment d'una font de llum, un selector de longitud d'ona, una cubeta de material transparent a la radiació, i un detector.



L'absorbància, A , de la substància es relaciona amb la intensitat de la llum incident i de la llum transmesa segons l'equació coneguda com a llei de Bouger-Lambert-Beer:

$$A = -\log T = -\log I_t/I_o = \epsilon lc$$

on:

A = absorbància I_t = intensitat de llum transmesa

T = transmissió I_o = intensitat de llum incident

ϵ = absortivitat molar; és una constant de proporcionalitat que depèn de la substància i de la longitud d'ona. (unitats: $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

l = camí òptic recorregut per la llum dins la dissolució (unitats: cm)

c = concentració de la substància que absorbeix (unitats: mol l^{-1}).

Per a realitzar una determinació colorimètrica s'ha de tenir en compte:

- i) La reacció d'obtenció del color ha d'ésser específica o bé s'han de poder eliminar les interferències.
- ii) Existència d'un interval de proporcionalitat entre la intensitat del color i la concentració. Normalment es treballa en una zona de proporcionalitat lineal.
- iii) L'espècie colorada hauria d'ésser estable, en cas contrari cal fer la lectura d'absorbàncies dels patrons, de la mostra i del blanc en un interval de temps determinat.
- iv) Reproduïbilitat
- v) Les dissolucions no han d'ésser tòrbides.
- vi) Alta sensibilitat

Procediment General

En primer lloc hom procedeix a la calibració de l'aparell. Per això és necessari consultar la bibliografia corresponent i obtenir les següents informacions:

Longitud d'ona de treball

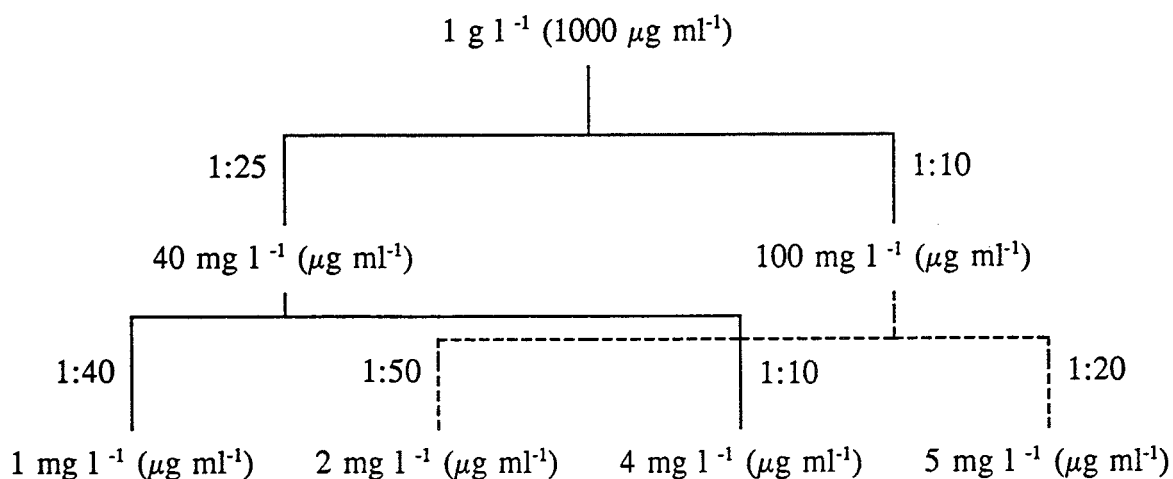
Reactius que desenvolupen el color i condicions de treball

Interval de linealitat

Un cop coneguda aquesta informació, cal construir experimentalment una **recta de**

calibratge.

Per això s'utilitza una dissolució patró de l'analit a determinar per tal de preparar per dilució 4 o 5 patrons de concentració diferent i que estigui imprescindiblement dins de l'interval de linealitat donat a la bibliografia per l'analit considerat. Cal utilitzar el material volumètric disponible al laboratori (pipetes aforades i matrassos aforats) i mai no es pot fer una dilució superior a 1:50 (és a dir, el volum de l'aforat on es fa la dilució mai no pot ser més de 50 vegades més gran que el volum de la pipeta emprada). Per tal de no superar aquesta dilució màxima sovint cal preparar dissolucions intermitges a partir de la dissolució patró. En aquest cas és convenient de fer dues dissolucions intermitges (que poden tenir una dilució igual o diferent) i preparar la meitat dels patrons amb una i l'altre mitat amb l'altre: d'aquesta manera és possible de detectar errors en la preparació de les dissolucions intermitges. Vegeu l'esquema de com es farien les dilucions per tal d'obtenir una recta entre 1 i 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ a partir d'una dissolució patró d'1 g l^{-1} de l'analit.



A més cada dissolució patró ha de tenir la quantitat proporcional dels reactius que desenvolupen el color i dels reactius que proporcionen les condicions requerides del medi.

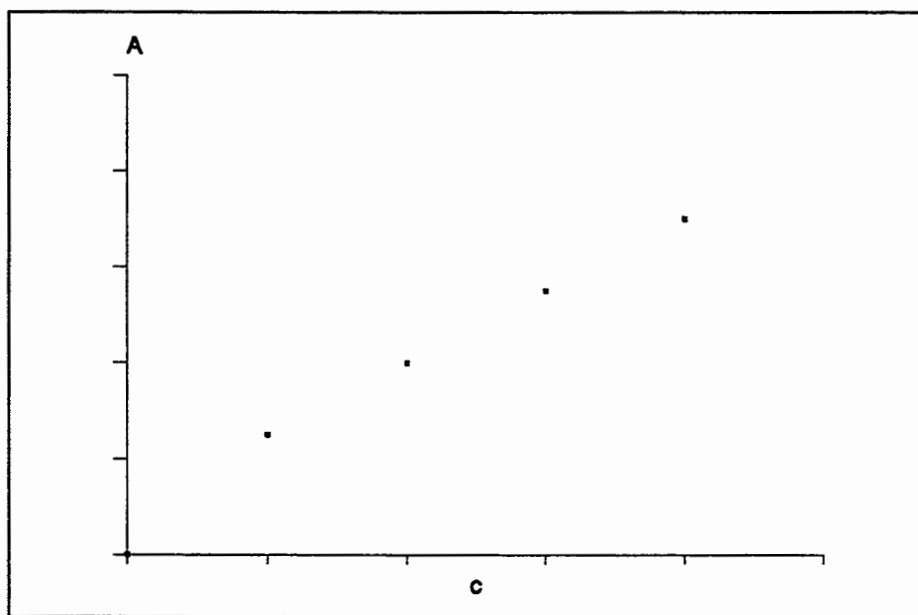
Cal preparar també una dissolució anomenada "BLANC" que ha de contenir tots els reactius que desenvolupen el color i els que proporcionen el medi adient, exactament igual que les solucions patró, però no l'analit. Aquesta dissolució s'utilitzarà per ajustar el zero d'absorbància o el que és el mateix el 100% de transmissió, després d'haver fixat a l'aparell la longitud d'ona de treball. És convenient calibrar el zero d'absorbància freqüentment per tal d'evitar errors provocats per la deriva del senyal.

Un cop preparades aquestes dissolucions, es construeix la recta de calibratge, representant

els parells de punts experimentals: Absorbància (logaritme canviat de signe de la transmittància) i concentració de l'analit, corresponents a cadascun dels patrons que hom ha preparat.

És millor llegir absorbàncies, ja que és el paràmetre directament proporcional a la concentració. Cas que l'aparell disposi d'una escala logarítmica és aconsellable llegir transmittància i fer la transformació.

Si tots els patrons preparats tenen una concentració dins de l'interval de linealitat, es podrà representar una gràfica tal com la de la figura:



Després d'obtenir la recta de calibratge, cal preparar la mostra de forma que la seva concentració quedi dins l'interval de linealitat, i afegir la quantitat corresponent de reactius per desenvolupar el color i el medi adient. Després es mesura l'absorbància de la mostra i per interpolació a la recta de calibratge es determina el valor de concentració corresponent a la mostra mesurada i finalment es calcula la concentració real d'analit en la mostra.

Bibliografia

HARRIS, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A., 1992, pàgs. 497 - 500, 505.

BERMEJO MARTINEZ, F., *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*. 7ª ed. Paraninfo, 1991, pàgs 1144-1152.

CONSIDERACIONS GENERALS SOBRE LES MESURES POTENCIOMÈTRIQUES

Hom entén per **Potenciometria** un conjunt de mètodes d'anàlisi química que es basen en la mesura del potencial elèctric d'un elèctrode submergit en una dissolució, respecte a una referència. A partir del valor d'aquest potencial es podrà establir directament o indirectament la concentració d'una espècie electroactiva present en la dissolució.

Per portar a terme aquest tipus de mesura és necessari:

- * Un *elèctrode indicador* que respón a l'activitat de l'analit.
- * un *elèctrode de referència* que manté constant el seu potencial.
- * i un aparell de mesura: *potenciometre*.

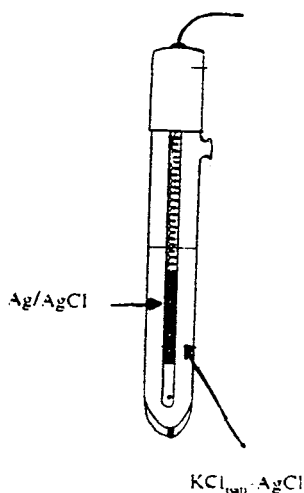
Les potenciometries poden ésser classificades en dos grups:

* **Potenciometries Directes:** són aquelles en les que el potencial de l'elèctrode permet determinar directament la concentració de la substància en estudi.

* **Valoracions Potenciomètriques:** són aquelles en les que es mesuren les diferències de potencial en el decurs d'una valoració i aprofita el canvi brusc del potencial que es produeix al voltant del punt d'equivalència per a detectar el punt final de la valoració.

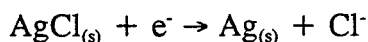
A continuació es descriu breument cadascun dels elements necessaris per la potenciometria:

Elèctrode de referència: S'ha definit com aquell que manté constant el valor del seu potencial. El més emprats són: l'elèctrode de plata-clorur de plata i el de calomelans.



Elèctrode de plata-clorur de plata: consisteix en un fil de plata sobre el que s'ha dipositat clorur de plata, submergit en una dissolució aquosa que conté clorur de potassi i clorur de plata sòlid.

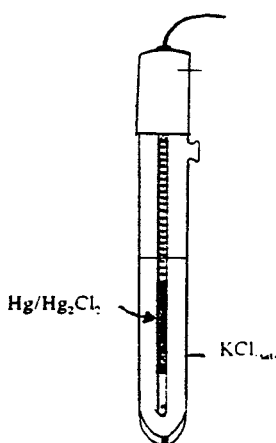
La semireacció de reducció del parell AgCl/Ag és:



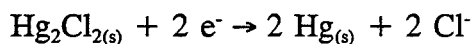
éssent l'expressió del potencial corresponent:

$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

i com es pot veure depèn només de la concentració d'ions clorur; en el cas d'aquest elèctrode la concentració de clorur correspon a una concentració de clorur de potassi a 25°C.



Elèctrode de calomelans: consisteix en un fil de platí per fer el contacte elèctric amb una pasta constituïda per mercuri metàl·lic i clorur de mercuri(I) (calomelans) i submergida en una dissolució aquosa de clorur de potassi. La semireacció de reducció del parell $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ és:



éssent l'expressió del potencial corresponent:

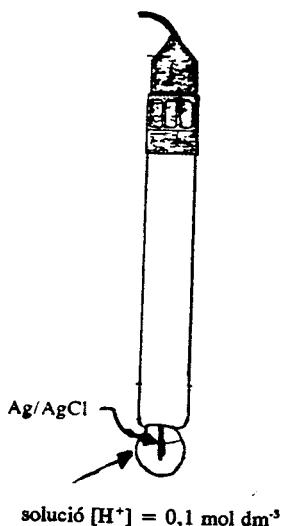
$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

i com es pot veure depèn només de la concentració d'ions clorur, en el cas d'aquest elèctrode la concentració de clorur correspon a una concentració de clorur de potassi a 25°C.

Elèctrode indicador: és com ja s'ha dit aquell que és sensible a l'espècie electroactiva. A continuació hom descriu els més emprats: el elèctrode platí, l'elèctrode de vidre i els elèctrodes d'ió selectiu.



Elèctrode de platí: és l'elèctrode indicador més comú, atès que presenta poques reaccions químiques de vegades es considera com elèctrode inert. Aquest tipus d'elèctrode (elèctrodes metàl·lics en general) funcionen millor quan més gran i neta és la superfície.



Elèctrode de vidre: és sensible a l'activitat d'ió hidrogen. La part de l'elèctrode que respon a les variacions de pH és una membrana prima de vidre de composició especial, situada en un extrem del dispositiu. Aquest vidre presenta l'estructura de xarxa irregular de silicat típica del vidre. Aquesta xarxa conté àtoms d'oxigen carregats negativament i disponibles per a coordinar-se amb cations metàl·lics de grandària adequada. Els ions hidrogen de la solució es poden difondre a través de la capa hidratada del silicat i ocupar les posicions d'enllaç dels cations. Es considera que hi ha un equilibri de bescanvi iònic entre els cations del vidre i els ions hidrogen.

Aquest elèctrode consisteix en un bulb de vidre especial, sensible a la concentració d'ions hidrogen, dins el qual es troba una solució d'àcid clorhídric, normalment de concentració $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ que té submergit un fil de plata recobert de clorur de plata i que es perllonga cap a l'exterior formant part del contacte elèctric. Freqüentment l'elèctrode de vidre incorpora en el mateix dispositiu un elèctrode de referència i aleshores s'anomena **elèctrode combinat**. No s'ha d'oblidar que aquest elèctrode respon a l'activitat d'ió hidrogen i no a la seva concentració.



Elèctrodes d'ió selectiu: són aquells que responen selectivament a una espècie present en la solució. Aquest elèctrodes tenen una membrana prima que separa la mostra de l'interior de l'elèctrode. La part interna de l'elèctrode conté una solució de l'ió d'interés amb activitat constant, mentre que la part externa està en contacte amb mostres de composició variable. La diferència de potencial a través de la membrana depèn de la diferència en l'activitat de l'analit entre la part interna i la mostra.

Com s'ha dit abans les potenciometries poden ésser de dos tipus i en ambdós és necessari fer un calibratge del sistema de mesura, si bé en el cas de mesura directe és imprescindible. Aquest calibratge del sistema consisteix en el següent: En el cas de mesures amb l'elèctrode de vidre (mesura de pH), cal submergir l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència (o bé l'elèctrode combinat) en dues dissolucions amortidores de pH exactament conegut i ajustar el pHmetre a aquests valors. Freqüentment hom tria entre $\text{pH} = 7.0$ i $\text{pH} = 4.0$ o $\text{pH} = 7.0$ i $\text{pH} = 10$, segons sigui la zona de treball.

Mesures directes: un cop calibrat el sistema es pot procedir a fer les determinacions. Després del calibratge i qualsevol mesura és convenient rentar amb aigua desionitzada els elèctrodes i eixugar-los amb un paper fi abans d'introduir-los en la nova solució a mesurar.

Valoracions potenciomètriques: en aquest cas, i després del calibratge del sistema hom introdueix en un vas de precipitats un volum conegut de mostra i el sistema d'elèctrodes, de vegades també un agitador. El volum de mostra ha de cobrir el bulb de l'elèctrode de vidre i la junció de l'elèctrode de referència, si això no passa, es pot afegir aigua. Donat que un elèctrode de vidre mesura activitats NO PODRÀ AFEGIR-SE AIGUA DURANT LA VALORACIÓ.

Un cop preparat tot el sistema es fa una lectura de pH (o potencial), després es posa el

pHmetre en "HOLD" i s'afegeix valorant i s'agita. Es posa el pHmetre en "MESURA" i es llegeix el pH (o potencial). Es repeteix aquest procés per a cada addició de valorant. Es representen els parell de punts corresponents al pH (o potencial) llegit i el volum afegit de valorant, de forma que s'obté la corba de valoració. Al voltant dels punts d'equivalència es convenient afegir volums més petits per tal de tenir una millor definició de la corba de valoració. Aquesta zona és fàcilment detectable, ja que per un determinat volum el canvi de pH (o potencial) és més gran.

Un cop dibuixada la corba de valoració, s'ha de procedir a la determinació del punt final. Hi ha tres procediments per a fer aquesta determinació:

- 1.- *Estimació visual*: A partir del dibuix de la corba de valoració es determina el punt final com el punt mig del tram de màxim pendent.
- 2.- *Primera derivada*: Es calcula la variació del pH (o potencial) per unitat de valorant, és a dir $\Delta\text{pH}/\Delta v$ (o $\Delta E/\Delta v$). La representació d'aquestes dades en funció del volum promig dona una corba amb un màxim que correspon al punt final.
- 3.- *Segona derivada*: Es calcula la variació de la primera derivada del pH (o potencial) per unitat de valorant, és a dir $\Delta^2\text{pH}/\Delta v^2$ (o $\Delta^2 E/\Delta v^2$). La representació d'aquestes dades en funció del volum promig dona una corba, que quan passa per el zero d'abscises, amb un canvi de signe, correspon al punt final.

Un cop finalitzades les determinacions es renten amb aigua desionitzada els elèctrodes i es conserven amb:

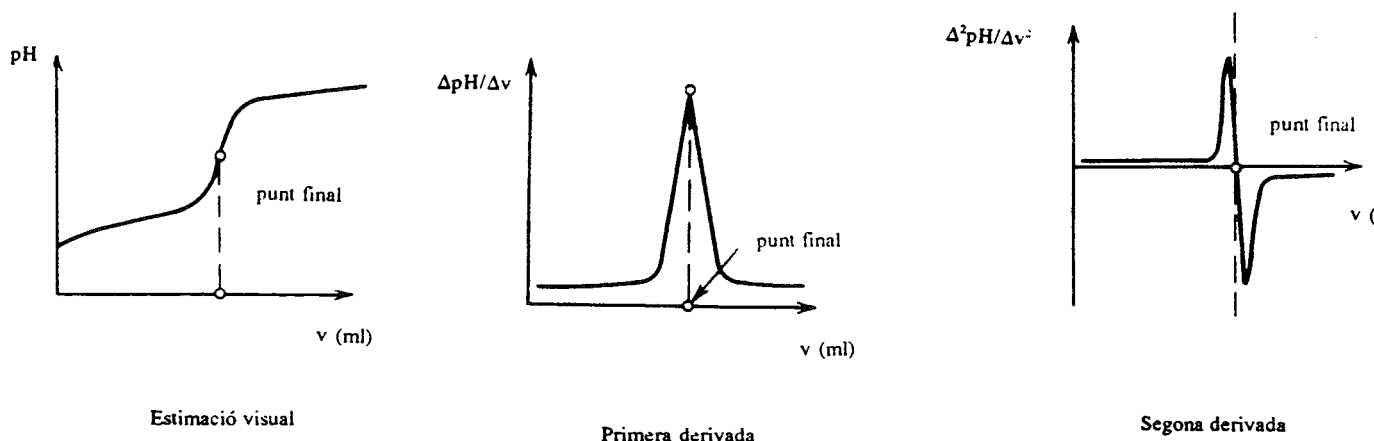
Elèctrode de vidre..... Solució amortidora de pH = 4.0

Elèctrode de referència... Solució saturada de KCl

Elèctrode combinat Solució amortidora de pH = 4.0

Elèctrode de platí Net i sec.

Elèctrode de plata Net i sec.



Bibliografia

HARRIS, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A., 1992, pàgs. 343-365.

VOGEL, A.I., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* 5th ed. Longman, 1989, pàgs 548 - 567.

SKOOG, D.A. , WEST, D.M., *Química Analítica*. 4^a. ed. McGraw-Hill, 1989, pàgs. 352 - 385.

BERMEJO MARTINEZ, F., *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*. 7^a ed. Paraninfo, 1991, pàg 1061.