

PRÀCTIQUES DE QUÍMICA ANALÍTICA BÀSICA

Cristina Ariño
Gemma Fonrodona
Montserrat Llauredó
Lluís Puignou

Departament d'Enginyeria Química
i Química Analítica

Segona edició

PRÀCTIQUES DE QUÍMICA ANALÍTICA BÀSICA

Cristina Ariño
Gemma Fonrodona
Montserrat Llauradó
Lluís Puignou

Departament d'Enginyeria Química
i Química Analítica

Segona edició revisada per
Fernando J. Benavente
i Lluís Puignou

Índex

PRÒLEG	7
INTRODUCCIÓ	9
Material volumètric i equipament d'ús freqüent al laboratori analític	9
Consideracions generals	16
Etapas del treball experimental.....	16
Neteja del material volumètric de vidre.....	16
Llibreta de laboratori	16
Càlculs previs	20
Expressió de mesures i resultats analítics.....	24
Xifres significatives	24
Propagació d'incerteses en els càlculs numèrics.....	24
Mesurament del volum.....	26
Mesurament de la massa	28
Resultats analítics	28
Mesures potenciomètriques	30
Mesures colorimètriques	36
SEGURETAT I RESIDUS	39
Etiquetatge dels productes químics	44
Indicacions de perill (frases H), símbols de perillositat (pictogrames) i consells de prudència (frases P)	44
REACTIUS, SOLUCIONS AUXILIARS I INDICADORS	53
Reactius	53
Solucions auxiliars	55
Solucions d'indicadors per a valoracions.....	57
SOLUCIONS PATRÓ	59
Preparació de les solucions patró.....	59
Estandardització d'una solució d'hidròxid de sodi 0,1 mol L ⁻¹	61
Estandardització d'àcid sulfúric 0,01 mol L ⁻¹ i d'àcid clorhídric 0,1 mol L ⁻¹	62
Estandardització d'una solució patró d'àcid perclòric 0,1 mol L ⁻¹ en àcid acètic concentrat ..	64
Estandardització d'una solució d'EDTA 0,1 (/0,02) mol L ⁻¹	65
Estandardització d'una solució de permanganat de potassi 0,02 mol L ⁻¹	68
Estandardització d'una solució de sulfat de ceri(IV) 0,05 mol L ⁻¹	69
Estandardització d'una solució de tiosulfat de sodi 0,1 mol L ⁻¹	71
Estandardització d'una solució de nitrat de plata 0,1 mol L ⁻¹	72
Estandardització d'una solució de tiocianat de potassi 0,05 mol L ⁻¹	74
PRÀCTIQUES APLICADES DE LABORATORI	77
Volumetries àcid-base	77
Determinació de l'acidesa total d'un vinagre.....	77

Determinació de l'hidrogencarbonat en una aigua	78
Determinació d'àcid acetilsalicílic en comprimits analgèsics.....	80
Determinació de l'índex o grau d'acidesa d'un oli vegetal.....	81
Volumetries àcid-base en medi no aquós.....	83
Determinació d'amoxicil·lina en un antibiòtic	83
Determinació de la puresa d'una mostra d'antipirina.....	85
Volumetries de complexació	86
Determinació de la duresa de l'aigua: determinació de calci i magnesi.....	86
Determinació del contingut de calci en comprimits d'un suplement nutricional oral.....	88
Determinació del contingut de coure en un fungicida fitosanitari.....	90
Volumetries d'oxidació reducció.....	92
Determinació del clor actiu en un lleixiu	92
Determinació del contingut de ferro en un medicament antianèmic.....	93
Determinació de peròxid d'hidrogen en antisèptics i blanquejants.....	96
Determinació de l'índex de permanganat d'un vi.....	98
Determinació de l'índex de iode d'un oli vegetal	99
Determinació del contingut de coure en un fungicida fitosanitari.....	101
Determinació de l'àcid ascòrbic en un medicament	103
Volumetries de precipitació.....	105
Determinació d'halurs en aliments i fàrmacs	105
Potenciometries	107
Determinació potenciomètrica de nitrats en hortalisses	107
Determinació potenciomètrica de fluorur en collutoris.....	109
Colorimetries.....	111
Determinació colorimètrica de fosfat en aigües superficials	111
Determinació colorimètrica d'amoníac en aigües residuals.....	113
BIBLIOGRAFIA	117
QÜESTIONARIS PER A L'AUTOAVALUACIÓ DE LES PRÀCTIQUES.....	119
Qüestionari 1. Introducció i consideracions generals, preparació de solucions i expressió de mesures i resultats	119
Qüestionari 2. Preparació i estandardització de solucions patró per a volumetries	120
Qüestionari 3. Volumetries àcid-base	125
Qüestionari 4. Volumetries de complexació i de precipitació	129
Qüestionari 5. Volumetries d'oxidació reducció	131
Qüestionari 6. Anàlisi instrumental	136

Pròleg

El llibre *Pràctiques de química analítica bàsica*^{1,2} recull la informació necessària per dur a terme l'activitat experimental en un curs d'introducció a la química analítica. De fet, aquesta publicació substitueix *Guia per a les pràctiques de química analítica* que els mateixos autors vam publicar anteriorment com a text guia i que estava dirigida a estudiants de la llicenciatura de Farmàcia. Actualment, la introducció a la química analítica s'imparteix a l'inici de molts graus com ara el de Farmàcia o el d'Enginyeria Química, i això fa que el alumnes tinguin una dificultat afegida pel fet de no haver cursat assignatures de química més enllà de les pròpies del batxillerat. Cal esperar, doncs, que aquest llibre pugui ser també útil per a tots els estudiants que s'han d'iniciar en les operacions i els principis bàsics de l'experimentació de la química analítica.

Les pràctiques que es proposen estan relacionades, en gran part, amb l'aplicació dels anomenats *mètodes químics clàssics*, com és el cas de les volumetries, on els equilibris iònics, el control dels equilibris concurrents i l'extensió de les reaccions, tenen una funció rellevant per fer possible les mesures quantitatives i l'exactitud del mètode. El llibre recull també algunes pràctiques d'anàlisi basades en l'ús de les tècniques espectrofotomètriques d'absorció molecular i potenciomètriques, on l'alumne pot familiaritzar-se amb el calibratge i els principals mètodes de quantificació emprats en l'anàlisi instrumental. Les aplicacions analítiques que es proposen es presenten com a solucions a problemes reals que es poden trobar en l'anàlisi química aplicada al control de qualitat d'aigües, de fàrmacs, fitosanitaris i d'aliments, entre d'altres.

El manual de laboratori que ara presentem inclou com a novetats principals una informació més detallada tant de les pràctiques com de la infraestructura necessària, els reactius i l'equipament necessaris. També s'inclou una secció dedicada a la mesura analítica i l'expressió de resultats i un capítol final per autoavaluar l'aprenentatge aconseguit. L'alumne trobarà una descripció exhaustiva dels procediments analítics, la qual cosa permet centrar l'objectiu docent en la comprensió del fonament de les anàlisis i les operacions de laboratori que es fan i deixar per a cursos superiors les estratègies per seleccionar les tècniques i procediments analítics. En la part de les aplicacions, s'incorporen també algunes volumetries com són l'anàlisi química de ferro en medicaments antianèmics, d'hidrogencarbonat en aigües, de coure en antifúngics fitosanitaris, i d'halurs en aliments i fàrmacs. Pel que fa a l'anàlisi instrumental, s'han incorporat l'anàlisi de nitrats i fluorurs com a determinacions potenciomètriques i l'anàlisi colorimètrica de fosfats i amoníac.

El llibre és un complement útil per iniciar-se en la pràctica del procés analític i per aprendre habilitats com ara fer una elecció i un ús correcte del material volumètric en un laboratori analític així com fer els càlculs previs i expressar els resultats en una anàlisi química. El text incorpora algunes seccions dedicades a tractar aspectes bàsics com ara la in-

1 Aquest text docent va ser revisat (2016) pels professors del Departament de Química Analítica: Fernando J. Benavente, Elisabet Fuguat, Santiago Hernández-Cassou, Estela Giménez, Lluís Puignou, Núria Serrano, Xavier Subirats i Àlex Tarancón. Activitat realitzada en el marc del projecte «Millora de l'aprenentatge a les assignatures pràctiques de Química Analítica mitjançant una planificació integral basada en l'avaluació continuada i nous instruments d'avaluació» (2016PID-UB/014) del Programa de Millora i Innovació Docent de la Universitat de Barcelona.

2 Aquesta segona edició inclou modificacions revisades (2023) pels professors Fernando J. Benavente i Lluís Puignou.

fluència de la incertesa experimental en l'expressió dels resultats analítics, la classificació de l'utilatge més freqüent en un laboratori, la seguretat i el tractament dels residus químics que es generen en el laboratori.

Els procediments analítics es descriuen com a protocols normalitzats de treball per facilitar a l'alumne que s'introdueixi a les bones pràctiques de laboratori, que li seran molt necessàries al llarg de la seva formació acadèmica i també en la seva activitat professional futura. Com que es tracta en molts casos de mètodes clàssics d'anàlisi química, la bibliografia consultada, integrada en un capítol a part, inclou totes les obres i llibres de referència (nous i antics) que es poden trobar en una biblioteca universitària especialitzada en ciències i que poden ser emprats pels alumnes en la preparació més acurada de les pràctiques.

Al final del llibre, per a l'autoavaluació de les pràctiques de laboratori, es plantegen qüestions, algunes formulades com a càlculs numèrics propis de les determinacions analítiques que es proposen; d'altres, com a qüestions que es resolen en triar una resposta o múltiples respostes.

Agraïments

A tots els professors i col·laboradors del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona que han dut a terme durant més de vint anys la realització de les pràctiques de laboratori de química analítica. Tots ells ens han fet arribar informació, correccions i suggeriments que han facilitat la redacció d'aquest llibre. Així mateix, agraïm també la col·laboració de la Sra. Merche Ramos, que ha fet possible la composició de les imatges fotogràfiques del material volumètric d'ús freqüent que es recullen en aquesta edició.

INTRODUCCIÓ

Les pràctiques de química analítica en un curs d'iniciació tenen com a objectiu donar a conèixer algunes de les tècniques i dels procediments més bàsics que s'utilitzen en un laboratori analític. És important també familiaritzar-se amb el material volumètric d'ús freqüent així com amb les operacions més elementals, com ara la preparació de dissolucions, valoracions, càlculs previs i expressió de resultats, entre d'altres. Abans de començar el treball al laboratori, l'alumne rep instruccions en un seminari previ que l'ajudaran a preparar les pràctiques. En aquest seminari es visiona un vídeo sobre l'ús de les tècniques volumètriques d'anàlisi on es veu el tipus de material volumètric que es fa servir i les dificultats més habituals que es poden trobar en les valoracions. A més, es comenten algunes de les consideracions generals i altres aspectes que es descriuen en aquest capítol d'introducció com ara la necessitat de fer càlculs previs i l'expressió dels resultats tenint-ne en compte la incertesa.

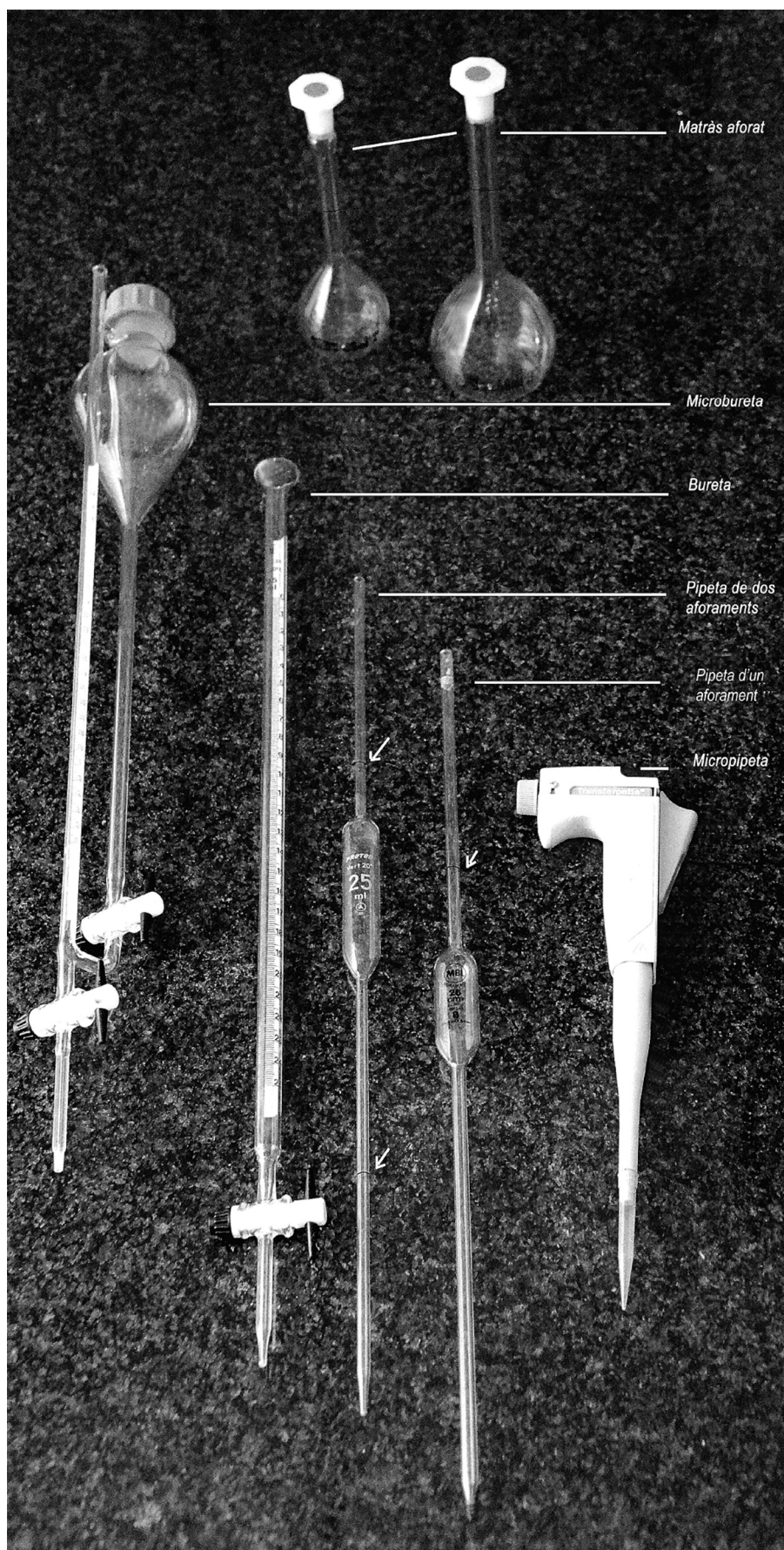
Material volumètric i equipament d'ús freqüent al laboratori analític

En un laboratori analític es poden trobar tres àrees ben diferenciades de treball: sala de balances, sales d'instruments i el laboratori pròpiament dit, que és un espai de taulells per a la preparació i el tractament de mostres, on s'inclouen també les vitrines de fums.

La sala de balances inclou les balances analítiques, que han d'estar aïllades de fums i vibracions i han de tenir la humitat controlada. Opcionalment pot incloure els granetaris, que també es poden trobar a l'espai de taulells. Els altres instruments de mesura, poden estar agrupats en diferents sales segons els requeriments de climatització i serveis auxiliars. Els elements de seguretat i també els necessaris per al tractament de residus estan habitualment dins del laboratori.

A continuació es descriu el material volumètric i l'equipament més habitual que es pot trobar en els diferents espais d'un laboratori analític bàsic. S'ha agrupat segons la seva funcionalitat i aplicació, i s'ha distingit els instruments de mesura i el material volumètric de la resta d'equipament i accessoris.

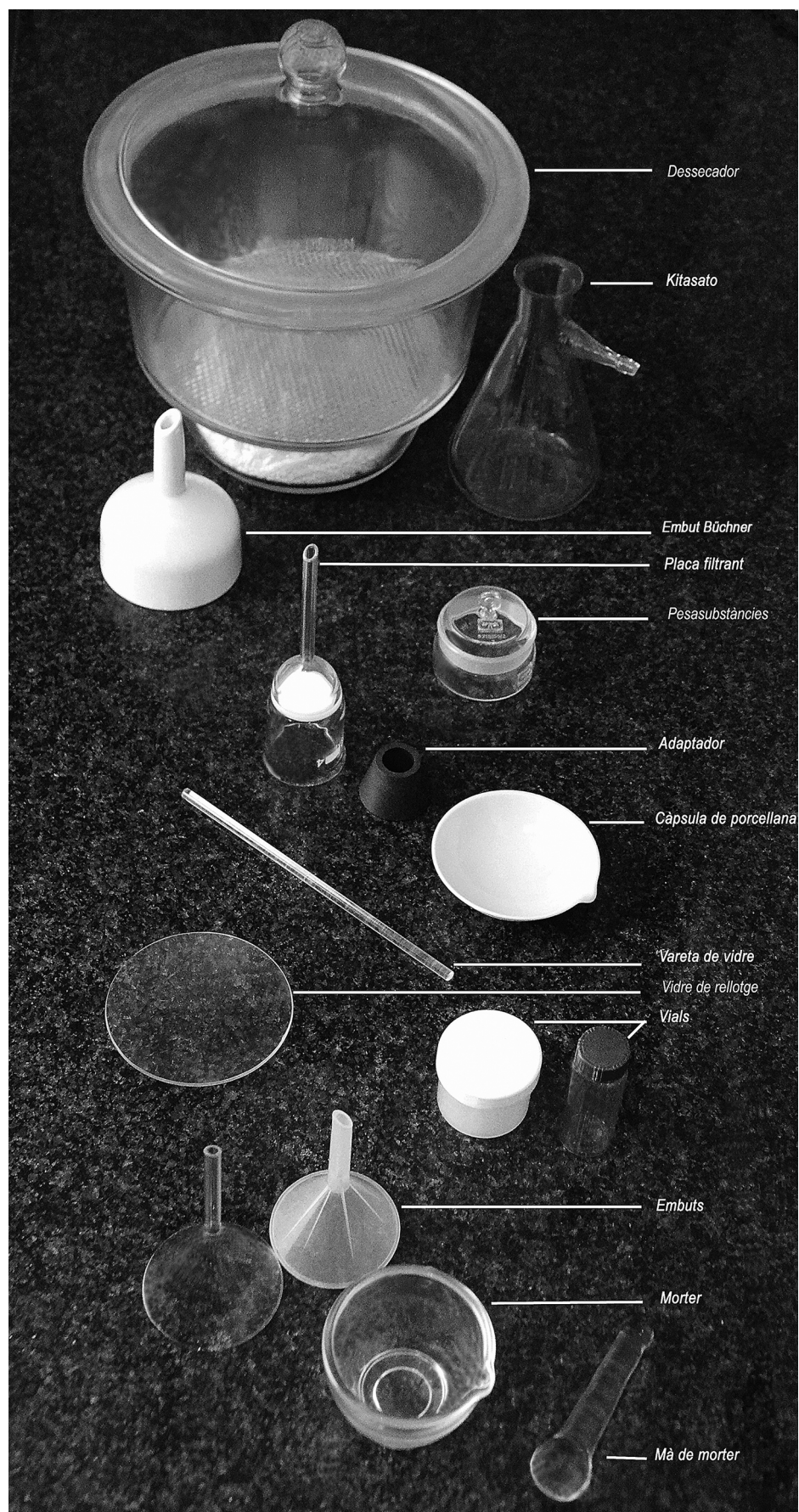
- **Material volumètric de precisió.** De contingut: matràs aforat. De vessament: pipeta aforada o volumètrica; bureta; micropipeta.
- **Material volumètric de menor precisió.** De contingut: erlenmeyer; vas de precipitats. De vessament: proveta; pipeta graduada; dosificador; xeringues; comptagotes.
- **Material volumètric d'ús freqüent al laboratori.** Vareta; dessecador; vial; pesa-substàncies; vidre de rellotge; morter; càpsula; gresol; placa filtrant.
- **Altres accessoris.** Aspiradors de líquids (pi-pum); trespeus; reixeta; triangle; nou; suport (peu); trompa d'aigua; pinça; filtres; espàtules.
- **Equipament per a tractaments tèrmics.** Estufa; forn de mufla; manta calefactora; cremador Bunsen o bec de Bunsen; bany de sorra; bany d'aigua.
- **Instruments de mesura.** Balances de laboratori: balança analítica i granetari (massa); potenciòmetre/pH-metre (potencial); espectrofotòmetre (absorbància).



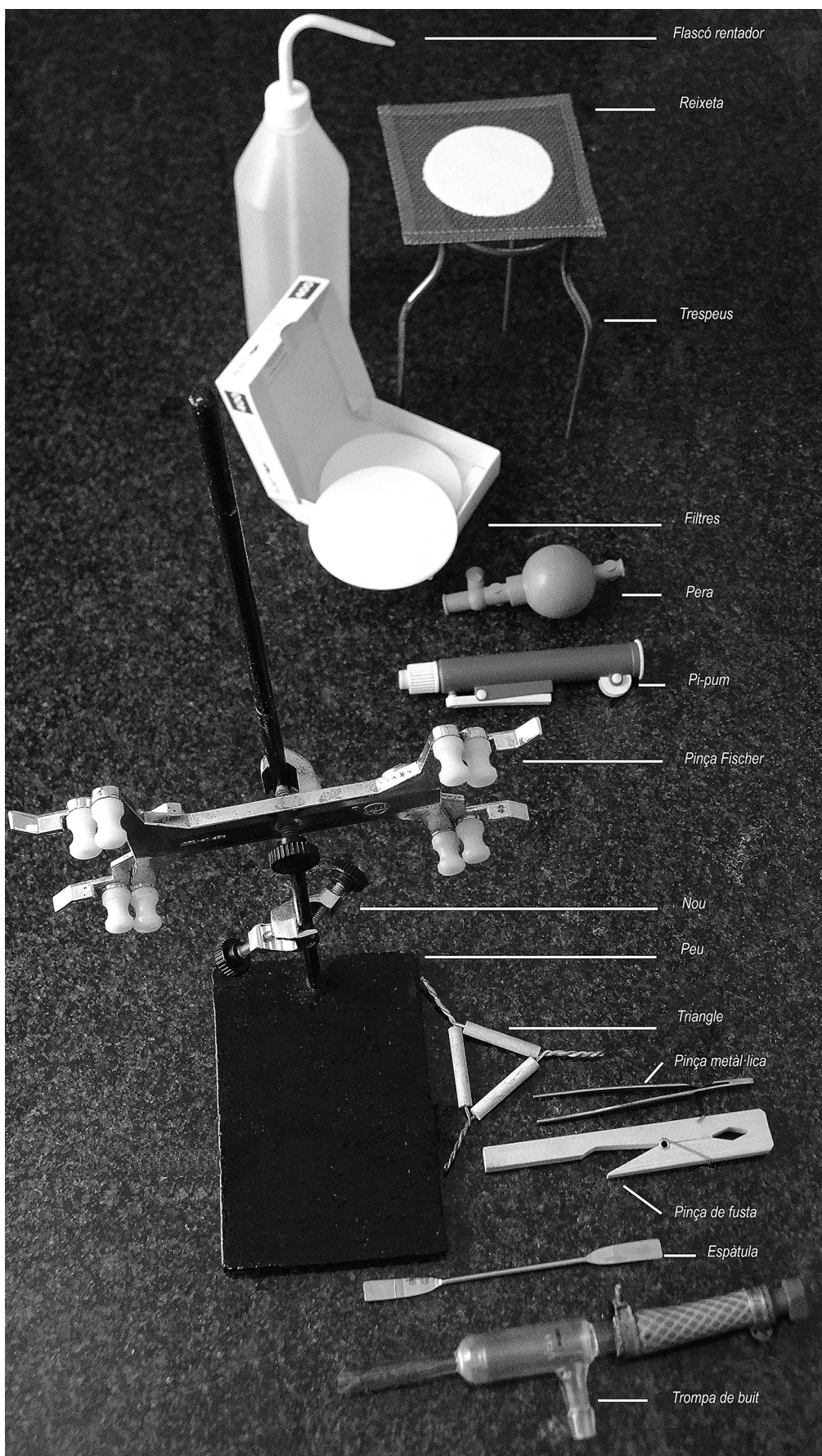
Material volumètric de precisió (les fletxes indiquen les marques d'aforament)



Material volumètric de menor precisió



Material d'ús freqüent al laboratori



Altres accessoris

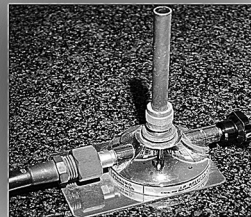


Estufa



Bany d'aigua

Bec Bunsen



Manta calefactora



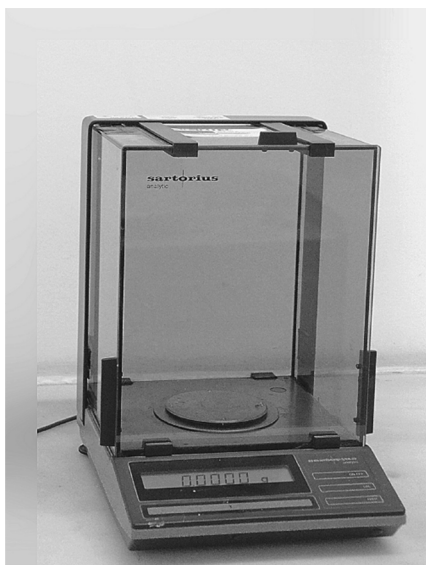
Mufla



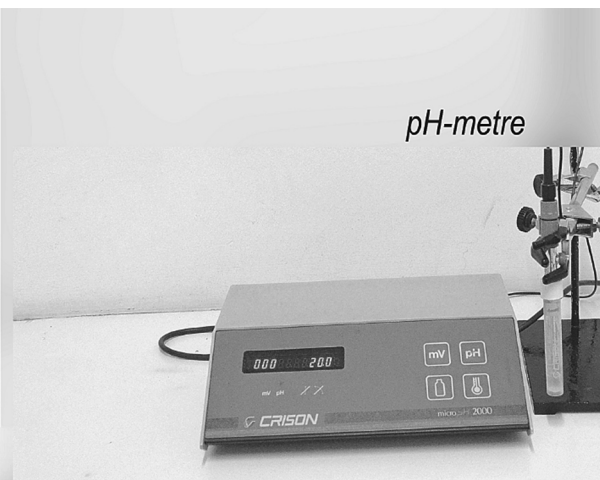
Bany de sorra



Equipament per a tractaments tèrmics



Balança analítica



pH-metre



Granetari



Espectrofotòmetre UV-Vis.

Instruments de mesura

Consideracions generals

En aquesta secció es descriuen esquemàticament algunes de les tasques més habituals en el treball experimental: la preparació de la pràctica i del material volumètric que s'hi emprarà, l'elaboració de la llibreta de laboratori i els càlculs previs.

Etapas del treball experimental

- Determinació que es vol fer.
- Anotar les dades de la mostra (estat físic, tipus de mostra, etc.).
- Llegir la pràctica al llibre i consultar, si escau, les referències bibliogràfiques.
- Comentar amb el professor els procediments trobats i entendre el fonament de les operacions que cal fer, especialment els equilibris químics, el tipus de material volumètric i de mesures implicades.
- Fer un esquema del procediment, els càlculs previs i ensenyar-los al professor.
- Demanar la mostra al professor.
- Pretractament de la mostra (si la mostra és sòlida, assecar-la si cal, homogeneïtzar-la, dissoldre-la, etc.).
- Fer la determinació experimental, per triplicat.
- Fer els càlculs finals i lliurar els resultats al professor responsable.

Neteja del material volumètric de vidre

- Primer, aigua de l'aixeta + sabó.
- A continuació, aigua de l'aixeta.
- Finalment, aigua desionitzada.
- Si cal una neteja més profunda caldria emprar un tractament més agressiu amb àcids concentrats, mescla cròmica (dicromat de potassi+àcid sulfúric) o detergents especials.

Llibreta de laboratori

- S'ha de fer al laboratori.
- S'hi ha d'explicar què s'ha fet de manera comprensible.
- S'hi han d'anotar totes les dades i observacions (mesures experimentals, canvis de coloració, aparició o desaparició de precipitats, etc.).
- S'hi han d'anotar les incidències (pèrdua de mostra, equivocacions, etc.).

Contingut

- Títol de la pràctica.
- Data i paginació.
- Objectius.
- Dades inicials de la mostra.
- Bibliografia.
- Esquema breu del procediment seleccionat.
- Càlculs previs.
- Totes les dades experimentals (pesades, dilucions, volums, etc.).
- Observacions/incidències.
- Càlculs finals.
- Autoavaluació dels resultats.

Data: xx/xx/xx

1/4

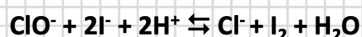
DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE CLOR ACTIU EN UN LLEIXIU

Objectiu

Es vol determinar la quantitat de Cl_2 , expressada en g L^{-1} , equivalent a l'hipoclorit present en un lleixiu o en pols blanquejant on el clor es pot relacionar amb l'hipoclorit i el clorur per l'equilibri iònic següent:



L'hipoclorit reacciona amb el iodur en medi àcid per formar iode:



Bibliografia

- A.I. VOGEL. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5a ed. revisada per G.H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham i R.C. Denney. Essex, GB: Longman, 1989, p. 382.
- I.M. KOLTHOFF, E.B. SANDELL, E.J. MEEHAN i S. BRUCKENSTEIN. *Análisis Químico Cuantitativo*. Trad. de la 4a ed. original. Libreria y Editorial Nigar, 1972, p. 881.

Dades inicials de la mostra

El lleixiu comercial és una solució blanquejant que conté una quantitat d'hipoclorit de sodi equivalent a 40-50 g de clor per litre.

Pes molecular del $\text{Cl}_2 = 34,45 \times 2 = 70,90$

Esquema de treball (a la pàg. 3/4 es mostra l'esquema més detallat després de fer els càlculs previs)

- Es prepara una solució diluïda de la mostra que contingui de 65-75 mg de clor actiu (veure càlculs previs).
- Es pren l'alíquota de la solució diluïda i s'introdueix en un erlenmeyer.
- Es dilueix amb aigua fins a 100-150 mL aproximadament.
- S'addicionen 20 mL de KI 10%.
- S'afegeixen 10 mL d'àcid sulfúric 3 mol L^{-1} .
- El iode format es valora amb tiosulfat de sodi (vermell intens/groc pàl·lid) emprant midó com a indicador (blau/incolor) d'acord amb la reacció següent:

