



# Operaciones de análisis químico

Consulte nuestra página web: [www.sintesis.com](http://www.sintesis.com)  
En ella encontrará el catálogo completo y comentado



**NO fotocopie el libro**

Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos ([www.cedro.org](http://www.cedro.org)) vela por el respeto de los citados derechos.



# Operaciones de análisis químico

Tomás Serrano Serrano

© Tomás Serrano Serrano

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.  
Vallehermoso, 34. 28015 Madrid  
Teléfono: 91 593 20 98  
[www.sintesis.com](http://www.sintesis.com)

ISBN: 978-84-9171-152-0  
Depósito Legal: M-8.349-2018

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

# Índice

<b>PRESENTACIÓN</b> .....	11
<b>1. INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO</b> .....	13
Objetivos.....	13
Mapa conceptual.....	14
Glosario.....	14
<b>1.1. Análisis químico</b> .....	15
1.1.1. Tipos de análisis químico.....	15
1.1.2. Análisis cualitativo y análisis cuantitativo.....	16
1.1.3. Escalas de trabajo.....	17
<b>1.2. Exactitud, precisión, sensibilidad y selectividad en el análisis químico</b> .....	18
1.2.1. Exactitud.....	18
1.2.2. Precisión.....	21
1.2.3. Sensibilidad.....	21
1.2.4. Selectividad.....	21
<b>1.3. Planificación en la realización de los análisis químicos.</b>	
<b>Incidencia del orden y limpieza</b> .....	22
1.3.1. Selección de un método de análisis.....	24
1.3.2. Muestreo.....	24
1.3.3. Preparación de la muestra.....	25
1.3.4. Definición de replicados.....	25
1.3.5. Disolución de la muestra.....	25
1.3.6. Eliminación de interferencias.....	26
1.3.7. Calibrado y medida.....	28
1.3.8. Cálculo de resultados.....	29
1.3.9. Estimación de la fiabilidad de los resultados.....	29

1.4.	Limpieza del material.....	29
1.5.	Metodología de elaboración de informes y confidencialidad en el tratamiento de los resultados.....	31
1.5.1.	Modelo de informe de laboratorio.....	31
1.5.2.	Confidencialidad de la información.....	32
1.6.	Cumplimiento de normas de calidad, salud laboral y protección ambiental.....	33
1.6.1.	Normas de calidad en los laboratorios analíticos.....	33
1.6.2.	Salud laboral en los laboratorios analíticos.....	35
1.6.3.	Protección ambiental en el laboratorio.....	36
	Resumen.....	38
	Ejercicios propuestos.....	39
	Práctica n.º 1.....	39
	Actividades de autoevaluación.....	40
<b>2.</b>	<b>TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO.....</b>	<b>43</b>
	Objetivos.....	43
	Mapa conceptual.....	44
	Glosario.....	45
2.1.	Medidas de masa y volumen.....	45
2.1.1.	Medidas de masa.....	46
2.1.2.	Medidas de volumen.....	51
2.2.	Calibración de aparatos volumétricos.....	58
2.2.1.	Ejemplos de calibrado de material volumétrico.....	59
2.3.	Valoración de disoluciones, patrones y reactivos indicadores.....	61
2.3.1.	Valoración de disoluciones.....	61
2.3.2.	Patrones.....	63
2.3.3.	Indicadores.....	65
2.4.	Parámetros instrumentales, curvas de calibrado y rango de linealidad.....	66
2.4.1.	Parámetros instrumentales.....	67
2.4.2.	Curvas de calibrado y rango de linealidad.....	71
2.5.	Interpolación. Manejo de aplicaciones informáticas.....	77
	Resumen.....	82
	Ejercicios propuestos.....	83
	Práctica n.º 2.....	85
	Actividades de autoevaluación.....	86
<b>3.</b>	<b>VOLUMETRÍAS.....</b>	<b>89</b>
	Objetivos.....	89
	Mapa conceptual.....	90
	Glosario.....	91
3.1.	Procedimiento general y cálculos.....	91
3.1.1.	Procedimiento general.....	91
3.1.2.	Cálculos en volumetrías.....	93
3.2.	Volumetrías ácido-base.....	99
3.2.1.	Clasificación de las volumetrías ácido-base.....	99
3.2.2.	Disoluciones estándar e indicadores.....	101
3.2.3.	Disoluciones tampón o amortiguadoras.....	104
3.2.4.	Ácidos polifuncionales.....	106

3.2.5.	Bases polifuncionales.....	106
3.2.6.	Especies anfipróticas.....	107
<b>3.3.</b>	<b>Curvas de valoración: punto de equivalencia. Indicadores.....</b>	<b>108</b>
3.3.1.	Curvas de valoración de especies fuertes.....	109
3.3.2.	Curvas de valoración de especies débiles.....	113
3.2.3.	Curvas de valoración de especies polifuncionales.....	115
<b>3.4.</b>	<b>Volumetrías redox. Indicadores.....</b>	<b>121</b>
3.4.1.	Constantes de equilibrio de reacciones redox.....	121
3.4.2.	Curvas de valoración redox.....	124
3.4.3.	Indicadores redox.....	128
<b>3.5.</b>	<b>Volumetrías complexométricas.....</b>	<b>130</b>
3.5.1.	Reacciones de formación de complejos.....	131
3.5.2.	Valoraciones con ácido etilendiaminotetraacético.....	131
3.5.3.	Valoraciones con agentes complejantes inorgánicos.....	137
<b>3.6.</b>	<b>Volumetrías de precipitación.....</b>	<b>138</b>
3.6.1.	Solubilidad y constante de solubilidad.....	138
3.6.2.	Curvas de valoración argentométricas.....	142
	Resumen.....	145
	Ejercicios propuestos.....	146
	Práctica n.º 3.....	148
	Actividades de autoevaluación.....	152
<b>4.</b>	<b>APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS.....</b>	<b>155</b>
	Objetivos.....	155
	Mapa conceptual.....	156
	Glosario.....	156
<b>4.1.</b>	<b>Aplicaciones de las volumetrías ácido-base.....</b>	<b>157</b>
4.1.1.	Estandarización de ácidos.....	158
4.1.2.	Estandarización de bases.....	159
4.1.3.	Análisis elemental.....	160
4.1.4.	Determinación de sustancias inorgánicas.....	164
4.1.5.	Determinación de grupos funcionales orgánicos.....	165
4.1.6.	Determinación de sales.....	167
<b>4.2.</b>	<b>Aplicaciones de las volumetrías redox.....</b>	<b>168</b>
4.2.1.	Aplicaciones de reductores estándar.....	168
4.2.2.	Permanganimetrías.....	170
4.2.3.	Valoraciones con dicromato.....	173
4.2.4.	Valoraciones con yodo.....	174
<b>4.3.</b>	<b>Complexometrías.....</b>	<b>176</b>
4.3.1.	Ácido etilendiaminotetraacético.....	176
4.3.2.	Valoraciones con ácido etilendiaminotetraacético.....	177
4.3.3.	Determinación de la dureza del agua.....	178
<b>4.4.</b>	<b>Volumetrías de precipitación y argentometrías.....</b>	<b>179</b>
4.4.1.	Volumetrías de precipitación.....	180
4.4.2.	Argentometrías.....	180
	Resumen.....	183
	Ejercicios propuestos.....	183
	Práctica n.º 4.....	184
	Actividades de autoevaluación.....	188

<b>5. GRAVIMETRÍAS</b> .....	191
Objetivos .....	191
Mapa conceptual .....	192
Glosario .....	192
5.1. Métodos gravimétricos .....	193
5.1.1. Tipos de gravimetrías .....	193
5.1.2. Cálculos gravimétricos .....	195
5.2. Conceptos generales de gravimetría: envejecimiento de precipitados y coprecipitación .....	200
5.2.1. Características de los precipitados .....	200
5.2.2. Coprecipitación .....	202
5.2.3. Envejecimiento de precipitados .....	203
5.3. Técnicas de separación de precipitados .....	204
5.3.1. Filtración .....	204
5.3.2. Centrifugación .....	205
5.3.3. Evaporación .....	206
5.4. Aplicaciones de las gravimetrías. Determinación de cloruros en una muestra soluble .....	207
5.4.1. Determinación de compuestos inorgánicos .....	208
5.4.2. Determinación de compuestos orgánicos .....	210
5.4.3. Métodos de volatilización .....	211
5.4.4. Determinación de cloruros en una muestra soluble .....	211
5.4.5. Otras aplicaciones .....	212
Resumen .....	213
Ejercicios propuestos .....	213
Práctica n.º 5 .....	215
Actividades de autoevaluación .....	216
<b>6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS</b> .....	219
Objetivos .....	219
Mapa conceptual .....	220
Glosario .....	220
6.1. Potenciometría. Procedimiento y cálculos .....	221
6.1.1. Potenciometría y métodos potenciométricos .....	221
6.1.2. Electrodo de referencia .....	222
6.1.3. Electrodo de medida o electrodo indicadores .....	224
6.1.4. Procedimientos y cálculos .....	227
6.2. Aplicaciones de la potenciometría. Medida del pH. Valoraciones potenciométricas .....	228
6.2.1. Método de la adición estándar .....	229
6.2.2. Medida de pH .....	229
6.2.3. Valoraciones potenciométricas .....	230
6.3. Conductimetría: procedimiento y cálculos .....	233
6.3.1. Conductimetrías .....	234
6.3.2. Procedimiento y cálculos .....	234
6.4. Aplicaciones de la conductimetría. Medida de la molaridad de una disolución .....	235
6.4.1. Medida de la concentración de una disolución .....	236
6.5. Cuidado de los electrodos .....	239



Resumen .....	240
Ejercicios propuestos .....	240
Práctica n.º 6 .....	241
Actividades de autoevaluación .....	243
<b>7. TÉCNICAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS .....</b>	<b>245</b>
Objetivos .....	245
Mapa conceptual .....	246
Glosario .....	246
7.1. Radiaciones electromagnéticas. Espectro visible. Energía e intensidad de una radiación luminosa .....	247
7.1.1. Radiaciones electromagnéticas .....	247
7.1.2. Espectro visible .....	247
7.1.3. Energía e intensidad de una radiación luminosa .....	248
7.2. Transmitancia y absorbancia .....	250
7.2.1. Transmitancia .....	251
7.2.2. Absorbancia .....	252
7.3. Ley de Beer .....	252
7.4. Espectrofotometría y colorimetría .....	256
7.4.1. Espectrofotometría .....	256
7.4.2. Colorimetría .....	258
Resumen .....	260
Ejercicios propuestos .....	260
Práctica n.º 7 .....	262
Actividades de autoevaluación .....	264
<b>8. APLICACIONES DE LOS MÉTODOS ÓPTICOS .....</b>	<b>267</b>
Objetivos .....	267
Mapa conceptual .....	268
Glosario .....	268
8.1. Espectrofotometría ultravioleta y visible .....	269
8.1.1. Espectroscopia ultravioleta-visible .....	269
8.1.2. Modos de excitación electrónica .....	271
8.1.3. El espectrofotómetro ultravioleta-visible .....	274
8.2. Valoraciones espectrofotométricas .....	275
8.2.1. Curvas de valoración espectrofotométricas .....	276
8.2.2. Instrumentación para valoraciones espectrofotométricas .....	277
8.2.3. Aplicaciones de las valoraciones fotométricas .....	277
8.3. Espectrofotometría de infrarrojos .....	279
8.3.1. Fundamentos de la técnica .....	280
8.3.2. Espectroscopia del infrarrojo cercano .....	281
8.3.3. Espectroscopia del infrarrojo medio .....	282
8.3.4. Espectroscopia del infrarrojo lejano .....	283
8.3.5. Preparación y tratamiento de muestras .....	283
8.3.6. Aplicaciones generales de la espectroscopia infrarroja .....	284
8.4. Colorimetría. Determinaciones colorimétricas .....	285
8.4.1. El colorímetro .....	286
8.4.2. Determinaciones colorimétricas .....	288

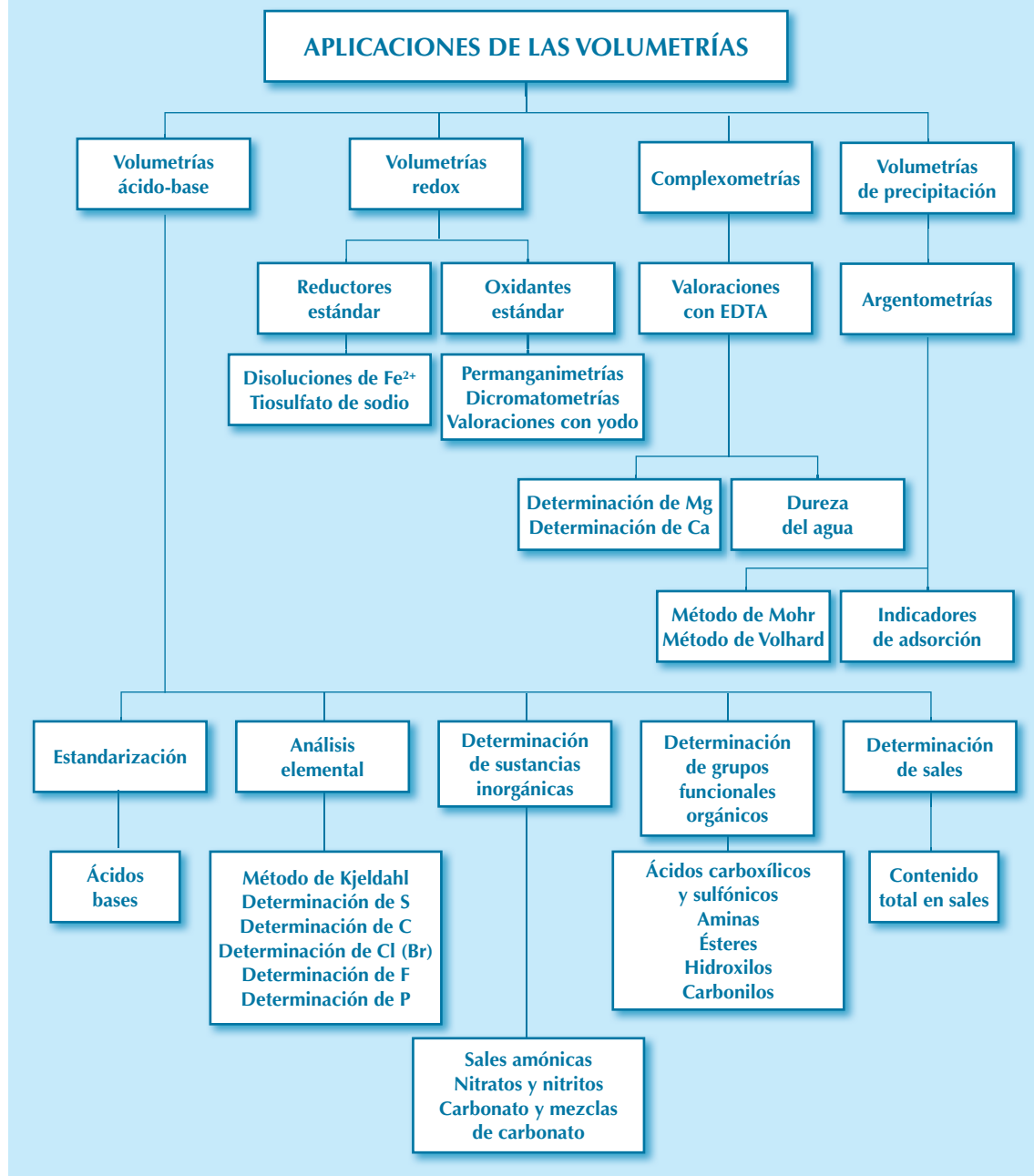
Resumen .....	289
Ejercicios propuestos .....	289
Práctica n.º 8 .....	291
Actividades de autoevaluación .....	292
<b>9. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN .....</b>	<b>295</b>
Objetivos .....	295
Mapa conceptual .....	296
Glosario .....	297
9.1. Cromatografía .....	297
9.2. Tipos de cromatografías .....	299
9.2.1. Cromatografía plana .....	301
9.2.2. Cromatografía en columna .....	304
9.3. Elución .....	316
9.3.1. Definición de elución .....	316
9.3.2. Obtención de datos sobre identidad y composición de sustancias por comparación con patrones .....	317
9.4. Aplicaciones de la cromatografía. Análisis cualitativo y análisis cuantitativo ..	324
9.4.1. Análisis cualitativo .....	324
9.4.2. Análisis cuantitativo .....	325
9.5. Electroforesis .....	327
9.5.1. Velocidad y movilidad de las moléculas .....	327
9.5.2. Factores que afectan a la electroforesis .....	329
9.5.3. Electroforesis capilar .....	330
9.5.4. Electroforesis en gel .....	332
9.6. Aplicaciones de la electroforesis. Separación de compuestos. Determinación de masas moleculares .....	333
9.6.1. Separación de compuestos .....	333
9.6.2. Determinación de masas moleculares .....	334
Resumen .....	336
Ejercicios propuestos .....	336
Práctica n.º 9 .....	337
Actividades de autoevaluación .....	340

# Aplicaciones de las volumetrías

## Objetivos

- ✓ Recordar los fundamentos de los diferentes tipos de volumetrías.
- ✓ Estandarizar disoluciones de ácidos, bases y redox.
- ✓ Aprender a determinar diferentes elementos y compuestos orgánicos e inorgánicos mediante volumetrías ácido-base.
- ✓ Analizar las aplicaciones de las volumetrías redox y, concretamente, las de disoluciones estándar reductoras.
- ✓ Conocer las aplicaciones de las disoluciones redox de permanganato.
- ✓ Aplicar las valoraciones con dicromato al análisis de diversos compuestos.
- ✓ Estudiar las propiedades y aplicaciones de las disoluciones redox de yodo.
- ✓ Entender las aplicaciones de las valoraciones con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).
- ✓ Determinar cationes mediante valoraciones con EDTA.
- ✓ Establecer la dureza del agua mediante un método complexométrico.
- ✓ Emplear las valoraciones de precipitación en el análisis químico.
- ✓ Familiarizarse con los métodos argentométricos y sus aplicaciones.

## Mapa conceptual



## Glosario

**Destilación.** Separación, mediante la evaporación y el equilibrio líquido-vapor, de mezclas de diferentes sustancias orgánicas o inorgánicas.

**Digestión.** Descomposición de una sustancia compleja mediante el procedimiento de tratarla con un ácido concentrado y llevarla a ebullición.

**Dureza (del agua).** Contenido total en carbonatos (de sodio y magnesio; principalmente) que contiene una muestra de agua.

**Estandarización.** Valoración de una disolución con otra disolución de estándar primario, para conocer de manera exacta la concentración de la disolución valorada.

**Saponificación.** Reacción química que consiste en la rotura de un enlace éster, el cual se transforma en el ácido y alcohol de partida mediante la acción de una base fuerte.

### 4.1. Aplicaciones de las volumetrías ácido-base

Una vez conocidos los procedimientos generales de las volumetrías y, en concreto, los procedimientos de las volumetrías y valoraciones ácido-base que se estudiaron en el capítulo anterior, falta tratar sus principales aplicaciones, que se verán en este capítulo.

La aplicación más usual de cualquier tipo de volumetría es identificar y cuantificar la concentración o la masa de un analito desconocido. En el caso concreto de las volumetrías ácido-base, los analitos desconocidos tendrán propiedades relacionadas con el pH, la acidez o la basicidad de las sustancias.

Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, una volumetría ácido-base consiste, básicamente, en utilizar un agente valorante (un ácido o base fuertes, y más concretamente, a poder ser, una disolución estándar), de concentración conocida, para determinar la presencia de un analito problema y, si es posible, cuantificarlo.

Las aplicaciones principales de este tipo de valoraciones se recogen en el cuadro 4.1.

**CUADRO 4.1**  
Aplicaciones de las volumetrías ácido-base

Escala	Peso muestra
Estandarización de un ácido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Con carbonato de sodio (<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>).</li> <li>• Con tris-(hidrometil)aminometano (<math>(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2</math>).</li> </ul>
Estandarización de una base	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Con hidrogenoaftalato de potasio (<math>\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4</math>).</li> </ul>
Análisis elemental	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de N mediante el método de Kjeldahl.</li> <li>• Determinación de S con NaOH.</li> <li>• Determinación de C valorando el exceso de <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> con HCl por retroceso.</li> <li>• Determinación de Cl (o Br) con NaOH.</li> <li>• Determinación de F con NaOH.</li> <li>• Determinación de P valorando el exceso de NaOH con HCl por retroceso.</li> </ul>

[.../...]

CUADRO 4.1 (CONT.)

Determinación de sustancias inorgánicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de sales amónicas.</li> <li>• Determinación de nitratos y nitritos.</li> <li>• Determinación de carbonato y mezclas de carbonato.</li> </ul>
Determinación de grupos funcionales orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de grupos carboxílicos y sulfónicos.</li> <li>• Determinación de grupos amino.</li> <li>• Determinación de grupos éster.</li> <li>• Determinación de grupos hidroxilo.</li> <li>• Determinación de grupos carbonilo.</li> </ul>
Determinación de sales	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación del contenido total de sales.</li> </ul>

### 4.1.1. Estandarización de ácidos

Existen dos métodos para estandarizar un ácido: utilizando carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), o bien empleando tris-(hidroximetil)aminometano ( $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ ).

Un ácido se puede estandarizar mediante cantidades pesadas de *carbonato de sodio*. El carbonato de sodio es un estándar primario, que puede obtenerse comercialmente o se puede preparar en el laboratorio, para lo cual hay que calentar hidrogenosulfato de sodio puro ( $\text{NaHCO}_3$ ), durante una hora, a aproximadamente 300 °C.

La reacción de descomposición que tiene lugar es la siguiente:



En la valoración del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , como ya se sabe, se observan dos puntos de equivalencia. El primer punto se observa alrededor de  $\text{pH} = 8,3$ , que corresponde al paso de carbonato a hidrogenocarbonato; y el segundo se observa alrededor de  $\text{pH} = 3,8$ , que corresponde a la formación del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Para la estandarización se usa siempre el segundo punto, ya que la variación de  $\text{pH}$  es más brusca.

Se puede conseguir que el punto final sea más abrupto hirviendo la disolución para eliminar el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  producido.

El procedimiento de trabajo consiste en valorar la muestra hasta la aparición del segundo punto de equivalencia, en este punto se ha producido gran cantidad de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y resta una pequeña cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  sin reaccionar. Esta composición se corresponde con una disolución tampón. Al hervir la disolución se elimina el ácido carbónico, que se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La disolución resultante es alcalina debido a la presencia del  $\text{HCO}_3^-$ . Se deja enfriar la disolución y se continúa la valoración. Se puede observar un descenso de  $\text{pH}$  más grande al llegar al punto de equivalencia, y, según el indicador utilizado, un cambio de color más brusco.

La estandarización de un ácido también puede realizarse mediante *tris-(hidroximetil)aminometano* ( $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ ). En el laboratorio, este compuesto se llama abreviadamente TRIS o THAM. Se consigue comercialmente con pureza de estándar primario. Tiene la ventaja de un mayor peso molecular respecto al del carbonato de sodio.

También se han utilizado como patrones primarios para estandarizar ácidos el tetraborato de sodio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) y el óxido de mercurio (II) ( $\text{HgO}$ ).

### Ejemplo 4.1

#### Estandarización de HCl frente a $\text{Na}_2\text{CO}_3$

*Procedimiento:*

1. Secar una cierta cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (estándar primario) durante aproximadamente 2 horas en la estufa y dejar enfriar en un desecador.
2. Pesar varias muestras (de 0,20 g a 0,25 g) de esta sustancia, pasarlas a matraces de Erlenmeyer de 250 ml y disolverlas con 50 ml de agua destilada.
3. Añadir 3 gotas de indicador verde de bromocresol y valorar con HCl, justo hasta el viraje a color verde.
4. Hervir la disolución durante 2 o 3 minutos, hasta el viraje a color azul del indicador; después, dejar enfriar a temperatura ambiente.
5. Acabar la valoración de la disolución con HCl de nuevo hasta el viraje a color verde.
6. Para determinar la influencia del indicador se deben valorar 100 ml de NaCl 0,05 M y 3 gotas de indicador. Hervir durante unos instantes, dejar enfriar a temperatura ambiente y acabar la valoración.
7. Restar el volumen consumido en el blanco de los valores obtenidos en las valoraciones.
8. Calcular la concentración de la disolución de HCl.

#### RECUERDA

- ✓ Los patrones primarios con mayor peso molecular son preferibles a los de bajo peso molecular porque permiten reducir el error relativo de pesada.

#### 4.1.2. Estandarización de bases

Existen varios patrones primarios utilizados para la estandarización de las bases. El más común es el hidrogenoftalato de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ). También se emplean, aunque en menor medida, el ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) o el hidrogenoyodato de potasio ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ).

El *hidrogenoftalato de potasio* ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) es un muy buen patrón primario. Es un sólido cristalino, no higroscópico y de peso molecular elevado. Se puede conseguir comercialmente con pureza analítica y usarlo directamente sin purificar. Si se requiere una exactitud muy grande se puede purificar o comprar con la calidad requerida.

El *ácido benzoico* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) es poco soluble en agua y previamente debe disolverse en etanol para después diluirlo en agua y usarlo como agente valorante de las bases. Como el etanol es algo ácido se debe hacer un blanco.

El hidrogenoyodato de potasio ( $KH(IO_3)_2$ ) también es un estándar primario muy bueno, ya que presenta un peso molecular elevado. Además, es un ácido fuerte, y siempre se recomienda que los agentes valorantes sean electrolitos fuertes.

### Ejemplo 4.2

#### Estandarización de NaOH con $KHC_8H_4O_4$

*Procedimiento:*

1. Secar una cierta cantidad de  $KHC_8H_4O_4$  durante unas 2 horas a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y después dejarlo enfriar en un desecador.
2. Pesar varias muestras de 0,7 g a 0,8 g y pasarlas a matraces de Erlenmeyer de 250 ml. Disolver cada muestra en unos 50 ml o 75 ml de agua destilada. Añadir dos gotas de fenolftaleína y valorar con NaOH hasta que persista el color rosa del viraje del indicador durante unos 30 s.
3. Calcular la concentración de la disolución de NaOH.
4. Si se desea se puede determinar el punto final de la valoración con mayor precisión; para ello hay que añadir un exceso de NaOH y después valorar este exceso por retroceso con un ácido estandarizado.

### 4.1.3. Análisis elemental

Varios elementos importantes se determinan de forma bastante exacta por métodos que implican una valoración ácido-base. Normalmente, los elementos que se pueden determinar por este tipo de volumetrías suelen ser elementos no metálicos tales como C, N, S, Cl, Br, F, etc. Se suele transformar el elemento en una base o ácido inorgánico y este se valora a continuación.

#### A) Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl

En el método de Kjeldahl, la muestra se descompone con ácido sulfúrico concentrado caliente (digestión), para transformar el N orgánico en ion amonio  $NH_4^+$ . La disolución resultante se enfría, se diluye y se alcaliniza. El amoniaco liberado ( $NH_3$ ) se destila recogiendo en una disolución ácida, y se determina mediante una valoración ácido-base.

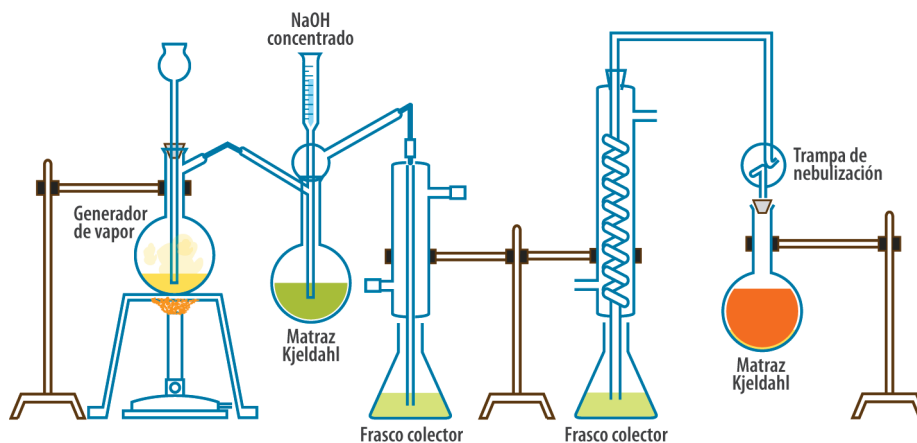
Ciertos grupos nitrogenados orgánicos (como nitro, azo y azoxi) no se transforman en ion amonio durante la digestión. Para evitar este fenómeno se trata la muestra inicial con agentes reductores, como ácido salicílico y tiosulfato de sodio.

Se debe tener en cuenta que los compuestos heterocíclicos nitrogenados no dan buenos resultados al determinarlos mediante el método de Kjeldahl, y que deberían determinarse por métodos alternativos.



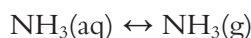
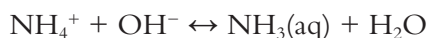
La etapa de la digestión es el paso más lento de todo el proceso. Para acelerar este paso se añade una sal neutra (p. ej., sulfato de potasio) o bien catalizadores (p. ej., Hg, Cu y Se).

En la figura 4.1 se muestra el equipo típico para hacer la destilación de Kjeldahl por dos métodos diferentes.



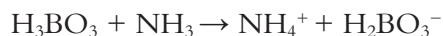
**Figura 4.1**  
Equipos de destilación de Kjeldahl

Una vez que se calcule que la descomposición se ha producido completamente, se enfría la mezcla digerida, se diluye con agua y se alcaliniza para liberar el amoníaco. Los equilibrios que tienen lugar se representan a continuación:

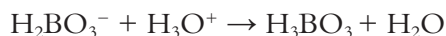


El amoníaco liberado se puede recoger y determinar por dos métodos diferentes. En el primero de estos métodos el  $\text{NH}_3$  se recoge en un volumen medido de ácido estándar. Una vez acabada la destilación, se valora el exceso de ácido por retroceso con una base estándar. Se necesita un indicador de punto de viraje ácido.

El segundo método es el más utilizado, ya que solo se necesita una disolución estándar. Se recoge el amoníaco en un exceso no medido de ácido bórico y se produce la siguiente reacción:



El ion dihidrogenoborato producido es una base fuerte, que puede valorarse con una disolución estándar de HCl:



En este caso se utiliza como indicador el verde de bromocresol.

### Ejemplo 4.3

#### Método de Kjeldahl

##### *Procedimiento*

Existen diferentes variantes del método. En este caso se presenta un procedimiento dividido en tres etapas: preparación de la muestra, digestión y destilación del amoníaco.

##### *Preparación de la muestra*

Si la muestra problema está en forma de polvo, se deben pesar muestras en papeles de filtro de unos 9 cm. En este caso se deberá realizar un blanco con el papel de filtro. Las muestras se envuelven en el papel y se introducen hasta el fondo del matraz de Kjeldahl, de esta manera la muestra no queda adherida a las paredes.

Si la muestra no es polvo, se pesa e introduce directamente en el matraz.

Se añaden 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 10 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y un catalizador. El catalizador más utilizado e inocuo es un cristal de  $\text{CuSO}_4$ . Si se desea se puede prescindir del catalizador, pero la digestión será más lenta.

##### *Digestión*

Los matraces se fijan en posición inclinada en la vitrina de gases y se calienta suavemente hasta ebullición. En caso de que se forme espuma se debe interrumpir la calefacción durante unos minutos; en ningún caso se debe dejar que la espuma llegue al cuello del matraz. Cuando no se forme espuma, y disminuya el efecto del ácido, se deja en ebullición suave.

Mientras tanto se va montando el aparato de destilación.

La digestión debe continuar hasta que el líquido del matraz se vuelva incoloro o ligeramente amarillento. El proceso puede durar entre 2 y 3 horas. Si fuera necesario se puede dejar enfriar un poco y reponer el ácido perdido por evaporación, con mucho cuidado.

Cuando finaliza la digestión, se interrumpe la calefacción y se deja enfriar a temperatura ambiente, se pueden agitar suavemente los matraces si parece que se va a solidificar el contenido. Se añaden 250 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada a cada matraz y se deja enfriar de nuevo a temperatura ambiente.

##### *Destilación del $\text{NH}_3$*

Una vez montado el aparato de destilación, se pipetea 50 ml de HCl estándar 0,1 M en el matraz colector. Se coloca este de manera que el extremo de la salida del refrigerante quede por debajo de la superficie libre del ácido. Se pone en marcha la refrigeración del aparato.

Manteniendo el matraz de Kjeldahl ligeramente inclinado, se añaden 60 ml de NaOH al 50% (p/v), procurando que se formen dos capas (¡no se debe agitar!). Se añaden unos trocitos de Zn granulado y un trocito de papel indicador. Se conecta el matraz de Kjeldahl al deflagmador y se mezclan con cuidado los líquidos. El papel indicador se debe volver de color azul, lo cual indica que la disolución es básica.

Se debe destilar a velocidad constante hasta que quede un poco más del 80% de la disolución inicial. Hay que controlar la calefacción para evitar que el líquido del colector refluya hasta el matraz. Cuando se crea que ha terminado la destilación, se drena el líquido del adaptador y se interrumpe la calefacción. Hay que lavar con pequeñas porciones de agua destilada el interior del refrigerante y añadir el conjunto al colector.

Se añaden dos gotas de verde de bromocresol y se valora el exceso de HCl con NaOH 0,1 M estándar hasta el viraje del indicador.

Finalmente se calcula el porcentaje de N y de proteína de la muestra problema.

El porcentaje de proteína se calcula multiplicando el porcentaje de N por un cierto factor, *f*, según el tipo de muestra.

Los valores de *f* son los siguientes: 5,7 para cereales; 6,25 para carnes; 6,38 para lácteos.

### B) Determinación de azufre con NaOH

El azufre (S) se determina quemando la muestra en corriente de oxígeno (O<sub>2</sub>). En este proceso se producen SO<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de SO<sub>3</sub> que se recogen por destilación en una disolución diluida de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), según la reacción:



El ácido sulfúrico se valora con NaOH estándar.

### C) Determinación de otros elementos

En el cuadro 4.2 se recogen los diferentes elementos químicos que pueden determinarse mediante volumetrías ácido-base, previa conversión a las sustancias adecuadas, junto con la reacción o reacciones que tienen lugar, así como el agente valorante utilizado:

**CUADRO 4.2**  
Análisis elemental mediante volumetrías ácido-base

Elemento	Sustancia convertida	Reacción	Agente valorante
C	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (g) + Ba(OH) <sub>2</sub> → BaCO <sub>3</sub> (s) + H <sub>2</sub> O	Exceso de Ba(OH) <sub>2</sub> con HCl
Cl (Br)	HCl	HCl + H <sub>2</sub> O → Cl <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	NaOH
F	SiF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub> (g) + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	NaOH
B	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12 H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + 3 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12 MoO <sub>3</sub> (s) + 12 H <sub>2</sub> O + 3H <sup>+</sup>	Exceso de NaOH con HCl
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12 MoO <sub>3</sub> (s) + 26 OH <sup>-</sup> → HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 12 MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub> (g)	

#### 4.1.4. Determinación de sustancias inorgánicas

Otra aplicación de las volumetrías ácido-base es la determinación de sustancias inorgánicas utilizando como agente valorante un ácido fuerte o una base fuerte.

Tres determinaciones muy frecuentes en el laboratorio de análisis químico son la determinación de sales amónicas, la determinación de nitratos y nitritos y la determinación de carbonato y mezclas de carbonato.

##### A) Determinación de sales amónicas

Normalmente, estas sales se convierten en amoniaco con ayuda de una base fuerte, y seguidamente este se destila en un aparato de Kjeldahl. El  $\text{NH}_3$  se recoge y se valora como en el método de Kjeldahl.

##### B) Determinación de nitratos y nitritos

El método de Kjeldahl también es válido para determinar estos iones. Como paso previo, el  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{NO}_2^-$  se deben reducir a iones  $\text{NH}_4^+$ . Como agente reductor se puede usar una mezcla del 50% de Cu + 45% de Al + 5% de Zn; o bien, 60% de Cu + 40% de Mg. Los agentes reductores se añaden al matraz de Kjeldahl y una vez acabada la reacción se destila el  $\text{NH}_3$  y se valora como en casos anteriores.

##### C) Determinación de carbonato y mezclas de carbonato

El caso más interesante es el de disoluciones que contienen mezclas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{NaOH}$ . Solo pueden coexistir dos de estos tres elementos en la disolución, ya que las respectivas reacciones entre ellos siempre eliminan a alguno de los componentes.

El análisis de estas mezclas requiere dos valoraciones: una con un indicador que vire en la zona ácida (como verde de bromocresol) y otra con uno que vire en la zona básica (como la fenolftaleína). La composición de la disolución se puede deducir de los volúmenes relativos de ácido consumido en la valoración de volúmenes iguales de muestra.

Se puede emplear el cuadro 4.3 como guía para realizar los cálculos de concentración de cada componente en la muestra.

#### CUADRO 4.3

Relación entre los volúmenes de ácido consumidos en la valoración de una mezcla de carbonatos

Componentes de la mezcla	Relación entre $V_1$ y $V_2$
NaOH	$V_1 = V_2$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_1 = 1/2 V_2$
$\text{NaHCO}_3$	$V_1 = 0; V_2 > 0$
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_1 > 1/2 V_2$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$V_1 < 1/2 V_2$

$V_1$  es el volumen de ácido necesario para el viraje de la fenolftaleína y  $V_2$  es el volumen de ácido necesario para el viraje del verde de bromocresol.