

# VALORACIÓN CUANTITATIVA TEORÍA Y PRÁCTICA



Be Right™

# TEORÍA DE LA VALORACIÓN

## Introducción

El objetivo de este documento es explorar la valoración cuantitativa desde un punto de vista histórico, teórico y práctico; primero con relación a la valoración del punto final preconfigurado y seguidamente a la valoración del punto de inflexión. Nos fijamos en las aplicaciones más frecuentes y ofrecemos consejos útiles sobre qué técnicas elegir y cómo obtener los mejores resultados.

### ¿Por qué la valoración cuantitativa?

En la mayor parte de industrias de fabricación y procesamiento, resulta esencial conocer la concentración exacta de un producto, una muestra o una función química para poder garantizar la eficacia de un proceso o la calidad de un producto final.

Esto se puede conseguir:

**Encontrando una característica del producto** directamente relacionada con su concentración. El analista utiliza métodos físicos (colorimetría, espectrofotometría UV/IR, espectrofotometría de llama, absorción atómica, etc.) o métodos electroquímicos, como la polarografía. Estos métodos suelen ser costosos y llevan su tiempo, y además requieren instrumentos especiales y operadores cualificados.

**Disolviendo el analito (muestra) y haciendo que reaccione con otras especies en disolución de concentración conocida (titrante).** Esto es lo que se conoce como valoración cuantitativa y se puede realizar de forma manual o automática. Lo que queda es determinar el punto en el que la cantidad de la solución de valoración es equivalente a la del analito. Una vez perfectamente caracterizada la reacción entre el analito y la solución de valoración por el operador, se puede determinar la concentración o la cantidad exacta del analito con un sencillo cálculo.

## Determinación de la equivalencia analito / solución de valoración

Primeramente, veamos los diferentes tipos de reacciones que se utilizan en la química analítica y algunas de sus aplicaciones.

### Reacciones ácido-base

Se produce la reacción de  $H^+$  o  $H_3O^+$  con  $OH^-$  para formar  $H_2O$ . Son las más frecuentes, tanto en medios acuosos como no acuosos, y se usan diariamente en una amplia gama de aplicaciones:

- determinación de alcalinidad en el agua
- determinación de acidez total en vino o en zumos de fruta
- determinación de acidez en leche
- TAN y TBN en derivados del petróleo, aceites y grasas comestibles o no comestibles
- determinación de ácido bórico en líquidos de refrigeración de centrales nucleares
- determinación de acidez total o libre en distintos baños
- determinación de la riqueza de los principios activos en fármacos
- determinación de nitrógeno total mediante la técnica de Kjeldahl

### Reacciones redox (oxido-reducción)

Como va implícito en su nombre, en estas reacciones se hace uso de la reactividad del par oxidante/reductor. Durante la reacción, el ion oxidante, ya sea el analito o la sustancia de valoración, se reduce ganando uno o más electrones a medida que se oxida el ion reductor, que pierde uno o más electrones. Estas reacciones son menos frecuentes que las reacciones ácido-base pero implican una gama mayor de soluciones de valoración, entre las que se incluyen:

#### Agentes oxidantes

- Soluciones de yodo, dicromato de potasio, permanganato de potasio.
- Sales de Cerio (IV), peróxido de hidrógeno, cloro oxidado, por ejemplo  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ .

#### Agentes reductores

- Soluciones de tiosulfato de sodio, ácido oxálico, sulfato de hierro (II) y amonio (sal de Mohr), peróxido de hidrógeno, óxido de fenilarsina (PAO).

#### Campos de aplicación

Medioambiental

- DQO del agua
- Capacidad de oxidación del agua por el permanganato

Alimentación y bebidas

- Determinación de  $\text{SO}_2$  total y libre en agua, vino, alcohol, frutos secos, etc.

Industria farmacéutica

- Determinación de vitamina C

Tratamiento de superficies

- Valoración de cobre o estaño con yodo
- Valoración de cromo VI

Industria petroquímica

- Determinación de agua en hidrocarburos

## Reacciones complexométricas

Se usan principalmente para determinar la concentración de cationes divalentes, como calcio, magnesio, cobre, plomo, cinc y cadmio, así como otros cationes como el aluminio. Los agentes complejantes más utilizados son el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y etilene-bis (oxietileneditrilo) ácido tetraacético (EGTA).

Aunque estas reacciones son sencillas de realizar, es necesario trabajar en un intervalo de pH bien definido.

### Campos de aplicación

Medioambiental

- Dureza total del agua ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ )

### Tratamiento de superficies

- Determinación de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en baños de galvanoplastia

### Obras de cemento

- Determinación de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$

## Reacciones de precipitación

Las sales insolubles son muy habituales en la naturaleza y el uso más frecuente de las reacciones de precipitación en química analítica es la valoración de los halogenuros, en concreto  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$ .

### Campos de aplicación

La determinación de los aniones  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{Ag}^+$  también es frecuente.

Medioambiental

- Determinación de cloruro en agua

Alimentación y bebidas

- Determinación de cloruro en productos finales (carnes cocinadas, conservas)
- Determinación de cloruro en productos lácteos

Metales preciosos

- Determinación de plata en varias aleaciones (para joyería)

Industria farmacéutica

- Valoración de halogenuros

## Indicadores de color

La detección electroquímica de la equivalencia analito/solución de valoración es un método relativamente reciente que data de principios del siglo XX. Hasta entonces, el único instrumento disponible era el ojo del operador, lo que llevó al descubrimiento y el uso de indicadores de color. La forma en que funcionan estos indicadores depende del tipo de reacción pero la cantidad añadida siempre es mucho menor que la muestra que se va a valorar cuantitativamente.

### Medición del pH (reacciones ácido-base)

En la actualidad aún se utilizan muchos indicadores de color (fenolftaleína, heliantina, rojo de metilo, etc.). Suelen ser bases o ácidos orgánicos débiles con dobles enlaces ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) en sus fórmulas. La fórmula iónica de estos indicadores cambia en una determinada zona de pH y la nueva disposición del doble enlace hace que cambie de color.

### Reacciones redox

Estos indicadores de color son sistemas que pueden intercambiar electrones. Como tienen colores diferentes según sus estados de oxidación y de reducción, cambian de color de acuerdo con el potencial oxidorreductor de la solución. Del mismo modo que los utilizados en pH, estos indicadores presentan un cambio de color en un rango específico de mV.

### Indicadores de color en reacciones complexométricas

Las reacciones complexométricas se utilizan para determinar muchos cationes. Los indicadores de color que se usan son moléculas orgánicas capaces de formar un complejo coloreado con el catión que se va a determinar que es menos estable que el complejo formado por el catión y su correspondiente solución de valoración, por ejemplo EDTA. Cuando se ha valorado toda la muestra cuantitativamente, el indicador cambiará de color. Estos indicadores aún se utilizan, por ejemplo, la murexida y el negro de eriocromo T.

### Reacciones de precipitación

Estos indicadores de color son con frecuencia sistemas que forman complejos de gran coloración con uno de los constituyentes del reactivo. Durante una valoración cuantitativa, el punto final de la valoración de precipitación se define por exceso de titrante que provoca aparición inmediata del complejo con color.

### Limitaciones de los indicadores de color

Aunque son fáciles de utilizar, los indicadores de color tienen sus limitaciones. No siempre es fácil encontrar un indicador apropiado para una determinación específica y algunos son complicados de usar, caros o de gran toxicidad.

En la **medida de pH**, a veces es difícil encontrar un indicador colorimétrico con un rango de cambio de color que corresponda exactamente con el pH en el punto de equivalencia entre analito y solución de valoración.

En algunos casos, una diferencia significativa entre el rango de cambio de color del indicador utilizado con anterioridad y el punto de equivalencia "real" puede dar lugar a errores sistemáticos en los resultados. Para poder comparar los resultados previos con los nuevos, se deberá elegir como punto final en pH, un valor que aunque electroquímicamente incorrecto, permita obtener resultados comparables, por ejemplo el valor promedio de pH correspondiente al cambio de color del indicador utilizado.

Los indicadores de color suelen ser tintes orgánicos sensibles a la luz y a la temperatura. Los cambios de color no son siempre significativos y dependen de la percepción individual. Como es obvio, los indicadores de color no se pueden utilizar en soluciones coloreadas o muestras con mucha materia en suspensión.

### Determinación potenciométrica del punto de equivalencia

#### Medición de pH y potenciometría de corriente cero

El descubrimiento de las leyes que rigen la electroquímica analítica, en concreto las que tienen que ver con la definición del potencial del electrodo (ecuación de Nernst) y el desarrollo de los instrumentos y sensores para implementarlas, ofreció una nueva forma de determinar la equivalencia entre el analito y la solución de valoración, es decir, el punto de equivalencia.

Si se usa un milivoltímetro o medidor de pH, se puede trazar una curva de valoración  $E$  o  $pH = f(\text{volumen})$  siguiendo el potencial  $E$  de un electrodo indicador (junto con un electrodo de referencia) como función del volumen añadido del reactivo.

En la medición de pH y potenciometría de corriente cero, esta curva tiene forma de S con el punto o puntos de inflexión de la curva representando el punto o puntos de equivalencia.

#### Potenciometría por corriente impuesta (electrodos polarizados)

Esta técnica, que es más reciente que la de potenciometría de corriente cero, usa normalmente dos electrodos idénticos como electrodos de medición. Una baja corriente continua o alterna pasa por estos dos electrodos y se mide la diferencia de potencial resultante.

Esta técnica se utiliza principalmente en mediciones de oxidoreducción, en concreto en la yodometría. Las curvas de valoración que se obtienen son similares a las de la potenciometría de corriente cero, pero con cambios más acusados en el potencial cercano al punto de equivalencia. Los electrodos dobles de platino son idóneos para este tipo de valoración.

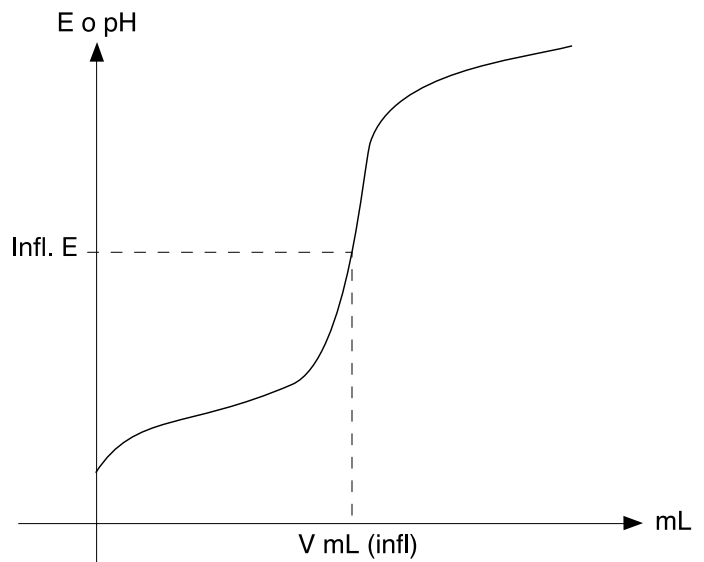


Diagrama 1: forma general de una curva de valoración  
Infl. E = Equivalencia analito/solución de valoración =  
Valor del punto final preconfigurado

#### Independientemente de la técnica de detección empleada:

Si el pH o potencial alcanzado en el punto de equivalencia es fácilmente reproducible y la curva de valoración presenta un importante cambio de potencial o de pH, se adiciona solución valorante al analito hasta que el sensor indique el valor potencial o pH correspondiente al punto de equivalencia: lo que se conoce como **valoración del punto final preconfigurado**.

Puede adicionarse solución valorante superando el punto de equivalencia, para registrar la curva completa de valoración y después determinar el punto de inflexión de manera gráfica o matemática. Es lo que se conoce como **determinación automática del punto de inflexión**.

# CONSIDERACIONES PRÁCTICAS PARA LA VALORACIÓN

## Configuración de una valoración cuantitativa

### Selección del medio y reactivo más adecuados

Esta elección se realiza de acuerdo a los métodos utilizados en el propio laboratorio y a los métodos estandarizados. Las notas de aplicación de HACH LANGE son de gran ayuda en este punto. Los métodos de valoración y los procedimientos de calibración de las principales soluciones de valoración utilizadas se explican en el Anexo.

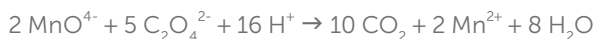
### Reacciones ácido-base

Suelen ser muy sencillas, ya que son reacciones rápidas y completas donde se usan reactivos muy conocidos.

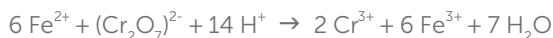
### Reacciones redox (oxido-reducción)

Normalmente requieren un medio muy ácido, ya que hay consumo de  $H^+$ . Se necesita, por tanto, un medio con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), como se puede ver en estos ejemplos:

Reducción de  $KMnO_4$  (permanganato potásico) a  $Mn^{2+}$  por el ion oxalato ( $COO^-$ )<sub>2</sub>



Oxidación de Fe(II) a Fe(III) por el ion dicromato ( $Cr_2O_7$ )<sup>2-</sup>



Cuando se opera con una reacción desconocida, es recomendable anotar la ecuación para descubrir los coeficientes estequiométricos y obtener el consumo de analito/solución de valoración.

### Reacciones complexométricas

Estas reacciones requieren un medio de trabajo relativamente bien definido, en particular para el pH.

La estabilidad de los complejos formados entre el catión que se va a valorar y el agente formador de complejos usado (normalmente EDTA) durante la valoración depende del pH del medio y será óptima en un área de pH determinada.

Un ejemplo es la valoración de  $Ca^{2+}$  que tiene lugar a pH 9 en un medio tampón cuya composición tiene en cuenta el comportamiento del electrodo indicador empleado. Es lo contrario que ocurre con  $Zn^{2+}$ , que se valora con el mismo reactivo pero a un pH de 4,5 aproximadamente.

En reacciones complexométricas y oxidorreductoras, que la valoración se haga correctamente depende en gran medida de que se respeten las condiciones de trabajo EN TODO EL PROCESO DE VALORACIÓN. En caso de que los resultados no sean satisfactorios, compruebe el pH específico al PRINCIPIO y al FINAL del análisis.

Como regla general, la valoración del punto de inflexión es la idónea para este tipo de reacciones.

### Reacciones de precipitación

En estas reacciones, que son relativamente sencillas de realizar, se emplea nitrato de plata e implican la valoración de halogenuros ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) o el catión  $Ag^+$ . Tienen lugar con un pH ligeramente ácido (pH de 4,5 aprox.), con disolventes orgánicos como el etanol ( $C_2H_5OH$ ) o la acetona ( $CH_3COCH_3$ ) que a veces se añaden para reducir la solubilidad del precipitado que se forma y mejorar las condiciones de la valoración.

Sin embargo, cuando se emplean reactivos diluidos (concentración inferior a 0,02 M), la formación del precipitado no es una reacción rápida, por lo que puede ser necesario optimizar las condiciones de trabajo (ralentizar la velocidad de adición de reactivos, por ejemplo).

La precipitación de hidróxidos es más delicada, pues su solubilidad puede variar según el pH del medio.

## Seleccionar el electrodo adecuado

Los electrodos indicador y de referencia deben elegirse según los siguientes sencillos criterios:

- **Seleccione un electrodo indicador** que mida una concentración creciente o decreciente del analito o de la solución de valoración, o de ambos.
- **Seleccione un electrodo de referencia** con una solución de relleno que no interfiera con el medio. Las trazas penetrarán en la solución a través del diafragma poroso.
- **Seleccione una unión** para el electrodo de referencia cuyo comportamiento sea compatible con los criterios predefinidos para realizar una valoración correcta.

### Medición de pH

La elección entre dos electrodos independientes o uno combinado se realiza más por motivos prácticos que teóricos. Los electrodos de vidrio son los más idóneos para usar como electrodos indicadores para la medición de pH. Si el pH del punto final preconfigurado es mayor que 9, es preferible usar un electrodo con un error alcalino bajo.

Si se utiliza un electrodo combinado, será adecuado un elemento de referencia Ag/AgCl para la mayoría de aplicaciones. La excepción es una valoración ácido-base en presencia de TRIS (THAM) o de iones de  $\text{Ag}^+$ . En este caso es mejor usar un elemento de referencia de doble unión con un puente de nitrato potásico por ejemplo para evitar interferencias de iones de  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Ag}^+$ .

La precipitación de AgCl durante una valoración ácido-base conduce a una modificación en el potencial de unión del electrodo de referencia que puede provocar un desplazamiento en el valor de pH medido por el electrodo, en relación a su calibración, dando lugar a un error en el valor de punto final.

### Medición redox (oxido-reducción)

Se suele utilizar siempre el mismo tipo de electrodo indicador: un electrodo de placas de platino o de hilos, en combinación o de forma independiente, normalmente junto con un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

### Potenciometría con imposición de corriente (polarización)

Este método presenta curvas ideales para el uso del punto final determinado. Es también conocido como Método Dead Stop End point, cuya aplicación principal son las yodometrías. La determinación de KF es el mejor ejemplo. Se utiliza un electrodo doble Pt.

### Complexometría

Por analogía con los indicadores de color para complexometría, el electrodo indicador utilizado en este tipo debería elegirse según el ion que se va a valorar cuantitativamente, por ejemplo  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ . Si no existe tal electrodo, la solución sería usar un electrodo fabricado con el metal que corresponda con el catión que se va a analizar.

### Valoraciones de precipitación

El caso más frecuente es la argentometría. Use un electrodo de plata junto con un electrodo de referencia que no introduzca ningún ion de  $\text{Cl}^-$  en la solución. Seleccione un electrodo combinado o bien un electrodo de plata con uno de referencia con puente electrolítico que se pueda rellenar con solución conductora de  $\text{KNO}_3$ , por ejemplo.

### Unión del electrodo de referencia

La unión a través del diafragma poroso es perfectamente adecuada en la mayoría de usos. Sin embargo, para muestras que tienden a aglomerarse o en la formación de coloides en las reacciones de precipitación, son más adecuadas la unión de diafragma anular o esmerilado. En gran medida la calidad de esta unión es la responsable de la reproducibilidad y a veces de la estabilidad de la medición.



## Mantenimiento de electrodos

En la valoración del punto final preconfigurado, es esencial estar seguro de la exactitud y fiabilidad de la respuesta de los electrodos que se emplean. El resultado de la valoración está relacionado directamente con la cantidad del reactivo añadido para alcanzar un pH preconfigurado o potencial y no con la forma de la curva de valoración, como sí es el caso en la detección automática de la inflexión.

Antes de realizar una serie de mediciones de pH, es fundamental calibrar cuidadosamente el electrodo en la zona de pH correspondiente al punto final. Durante una serie de análisis idénticos, compruebe la fiabilidad de los electrodos incluyendo una muestra test (control de calidad) o verificando sistemáticamente el potencial indicado por los electrodos al inicio de la valoración.

Los electrodos de platino no se pueden calibrar pero se pueden verificar utilizando tampones de oxidorreducción con características conocidas o con una muestra para control de calidad. Lo indicado es de igual aplicación para el resto de electrodos indicadores.

Una breve comprobación de la estabilidad de la medición y el tiempo que lleve alcanzar un valor estable le dará una idea del estado de la unión del electrodo de referencia.

### Conceptos básicos

Para obtener una completa información sobre el mantenimiento, almacenamiento y uso, consulte las instrucciones de funcionamiento del electrodo.

#### Electrodos combinados de vidrio o de referencia

Cuando no se estén usando, almacénelos en la solución recomendada. Para electrodos de pH combinados con KCl saturado, se puede utilizar el kit de mantenimiento de electrodos GK ANNEX para conservar los electrodos en óptimas condiciones.

#### Electrodos de referencia

Rellene regularmente con la solución recomendada. Cuando no se estén usando, almacénelos en la solución recomendada.

#### Electrodos de vidrio

Limpie de vez en cuando con la solución limpiadora RENOVO X o RENOVO N. Cuando no se utilicen, almacénelos en la solución recomendada.

#### Electrodos metálicos

Los electrodos de plata solo requieren un enjuague en agua destilada tras la valoración cuantitativa. Los electrodos de platino podrían requerir limpieza con papel de lija de grano fino de 3  $\mu$  o 0,3  $\mu$  o bien frotar suavemente con pasta de dientes. Los electrodos dobles de platino no necesitan un mantenimiento específico pero sí deben conservarse limpios.

## ¿POR QUÉ LA VALORACIÓN AUTOMATIZADA?

Una valoración que se realiza de forma manual, incluso si se usan las posibilidades de los métodos electroquímicos para detectar los puntos de equivalencia, supone unas ciertas dificultades para el operador, lo que puede tardar un tiempo en resolverse.

Entre las limitaciones de la valoración manual, los puntos más difíciles de resolver son los siguientes:

- la dificultad de interpretar una curva realizada punto a punto que describa uno o más puntos de inflexión no muy bien definidos
- irreproducibilidad de resultados que dependan de factores que no se pueden controlar
- riesgo de errores humanos de transcripción

Un valorador automático puede sustituir al operador de todas las tareas repetitivas y más molestas, en concreto las siguientes:

- control de la solución de valoración para adaptarse perfectamente a los requisitos del operador y de la reacción que se esté utilizando durante la valoración

- Señal del electrodo correctamente medida, independientemente del método utilizado
- un fiable y reproducible tratamiento matemático de las curvas de valoración, que se guardan en la memoria del valorador como pares de potencial o corriente medidos con relación al volumen de la valoración, conduce a la seguridad de los resultados
- transmisión segura de los resultados finales y datos sin procesar para un futuro seguimiento según sea necesario.

Un moderno valorador automático es más que un simple instrumento para realizar cualquier valoración cuantitativa. Es una herramienta indispensable para los laboratorios analíticos que se preocupan por la calidad de la trazabilidad y registro de los resultados, que debe funcionar según las buenas prácticas de laboratorio (GLP).

# VALORACIÓN CON PUNTO FINAL PRECONFIGURADO

La valoración del punto final preconfigurado es un método muy popular, pero solo se obtendrán unos resultados exactos y reproducibles si se satisfacen ciertas condiciones.

## Cuándo seleccionar un método de valoración del punto final preconfigurado

Este método consiste en añadir una solución de valoración al analito hasta que se mida un pH o potencial preconfigurado por medio de un electrodo indicador. El volumen de solución de valoración añadida corresponde al punto de equivalencia entre el analito y la solución de valoración.

Las siguientes condiciones son importantes:

- reacción rápida y completa entre el analito y la solución de valoración
- sencilla determinación del potencial/pH del punto final preconfigurado
- electrodo indicador fiable
- reproducibilidad del potencial (o pH) del punto final preconfigurado de un experimento al siguiente
- curva de valoración bien definida alrededor del punto de equivalencia

La influencia de la forma de la curva de valoración en la reproducibilidad de los resultados de la valoración del punto final preconfigurado se ilustra en los Diagramas 2A y 2B. Muestra las dos curvas de valoración más frecuentes. El **Diagrama 2A** es una curva típica de la valoración de una base o un ácido débil por una base o un ácido fuerte mientras que el **Diagrama 2B** es una valoración de ácido fuerte/base fuerte.

Estos diagramas muestran que, para una valoración como la del Diagrama 2A, es necesario ser mucho más estricto sobre el valor y la reproducibilidad del punto final preconfigurado para poder alcanzar la misma incertidumbre aceptable  $\Delta(v)$ .

Si se cumplen estas condiciones, la valoración del punto final preconfigurado es una técnica útil porque:

- es sencilla de programar
- es rápida de realizar
- es económica, ya que solo usa la cantidad de reactivo necesaria

Los factores descritos anteriormente se pueden aplicar a todos los valoradores de la familia TITRALAB AT1000, que pueden realizar la valoración del punto final preconfigurado.

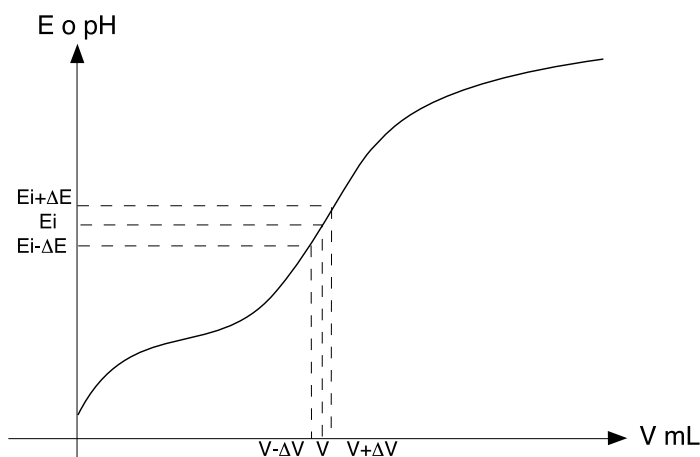


Diagrama 2A

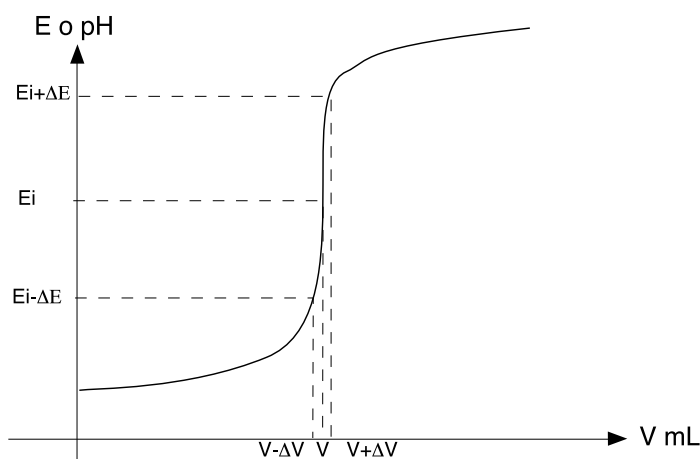


Diagrama 2B



## Determinación de los parámetros de valoración

Además de las características de la muestra (peso o volumen) y de los datos numéricos que se requieren para obtener el resultado (unidad de medición y concentración de solución de valoración), los parámetros que se van a determinar son el valor real del punto final y los datos de manejo de la bureta de valoración (velocidad inicial y ralentización cerca del punto final).

### Determinación del valor del punto final preconfigurado

Puede consultar la bibliografía científica sobre el tema o usar sencillas prácticas de laboratorio. En la medición de pH, conocer el rango de cambio de color del indicador de color usado con anterioridad permite determinar aproximadamente el pH del punto de equivalencia.

Otra forma es realizar primero una valoración manual o automática, trazando la curva correspondiente o anotando los puntos de medición adquiridos. Examinando estos puntos, se puede determinar fácilmente el punto de inflexión de la curva de valoración que corresponde al mayor cambio de pH o potencial registrado para un incremento dado en el volumen de valoración (Diagrama 3).

Si los incrementos añadidos son lo bastante pequeños, puede escribir:

$$E \text{ o pH (punto final)} = E(i) + \Delta E_{\max} / 2$$

Si  $E(i)$  es el último potencial (o pH) anotado antes del mayor cambio, equivale a determinar el potencial o pH para el que la derivada de la curva de valoración  $d(E \text{ o pH})/d(\text{vol})$  está en su punto máximo.

### La bureta de valoración

La forma en que se añade la solución de valoración durante la valoración debe tener en cuenta la respuesta del electrodo indicador, que a su vez depende de la reacción del analito/solución de valoración. En la mayor parte de los casos, es necesario encontrar un equilibrio entre la velocidad del análisis y la exactitud y fiabilidad del resultado obtenido. Es importante familiarizarse con la curva de valoración y con el funcionamiento del valorador para determinar los parámetros de la bureta.

Según las funciones disponibles en el valorador, es posible iniciar una valoración con una velocidad de adición lo bastante alta y después reducirla según se aproxima al punto final, donde la variación en el potencial medido es más rápida. Así se optimiza el tiempo de valoración sin sobrepasar el punto final programado.

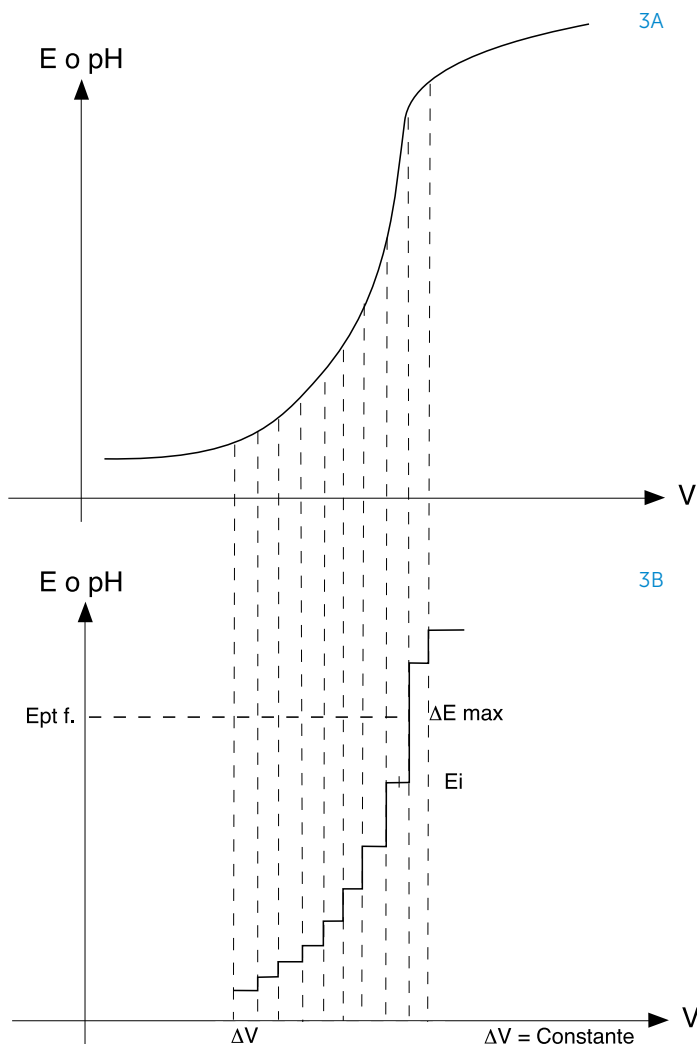


Diagrama 3A: la curva de valoración

Diagrama 3B: la serie de puntos anotados [E o pH = f(vol)] para adiciones constantes de solución de valoración

## Modo de adición de solución de valoración

### Adición incremental de reactivo

Este modo de adición reproduce las acciones de un analista que trabaje con una bureta manual y un milivoltímetro o medidor de pH:

- medición del potencial indicado por el electrodo de medición/electrodo de referencia
- adición de un incremento del volumen del reactivo
- espera hasta que el potencial del electrodo se estabilice o se alcance el retardo máximo establecido
- registro de la lectura de potencial y del volumen suministrado
- adición del siguiente incremento del volumen del reactivo, etc.

Cada incremento de solución de valoración añadido genera un punto en la curva de valoración.

### Modo incremental monotónico

**Se trata del modo más sencillo de usar.** Todos los incrementos son idénticos y el tamaño no depende de la variación en el potencial medido, (Diagrama 5). Este modo restringe el número de incrementos que se añaden, minimizando el tiempo de valoración en algunos casos.

Este modo de adición del reactivo es idóneo para:

- rápido trazado de una nueva curva de valoración

- realización de valoraciones en las que la velocidad de reacción no es regular. Las valoraciones que usan permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) son el ejemplo más común ya que su velocidad de reacción se cataliza por la presencia de iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Estas valoraciones "autocatalíticas" tienen una velocidad de reacción relativamente lenta al principio de la valoración que se incrementa a medida que avanza la valoración
- mantenimiento de un control total del tiempo de valoración. Al conocer el operador el nº de adiciones (incrementos) para obtener un volumen dado, puede introducirse cero como criterio de estabilidad entre dos adiciones y así en las siguientes adiciones, sólo se aplicará el tiempo máximo de estabilidad
- simplificación del proceso manual de una curva de valoración (como la variación en el volumen es monotónica, el subsiguiente procesamiento de datos es más sencillo)

Sin embargo, el punto de equivalencia se puede determinar con mayor exactitud con el valorador automático si se reduce el tamaño del incremento, pero esto da lugar a un inevitable aumento del tiempo de valoración.

### Modo incremental dinámico

El tamaño de los incrementos añadidos depende de la forma de la curva. Este modo permite optimizar el tiempo de valoración y la exactitud del punto de equivalencia. Es fácil de usar y resulta idóneo para valoraciones con solo un punto de equivalencia o con varios puntos que estén bien separados.

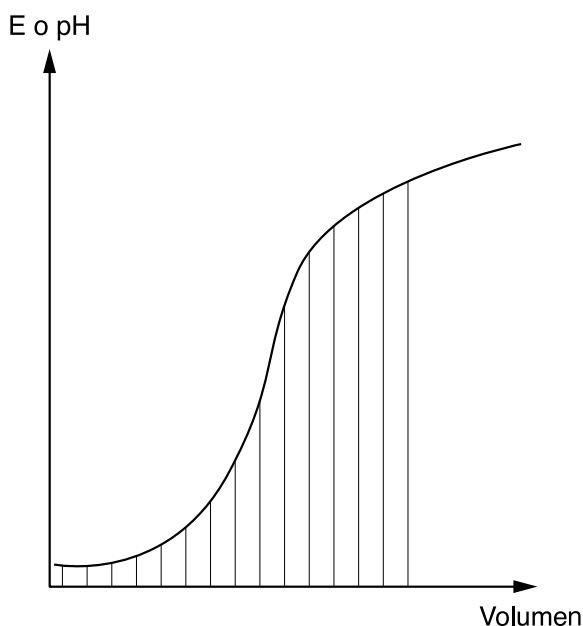


Diagrama 5: adición incremental monotónica

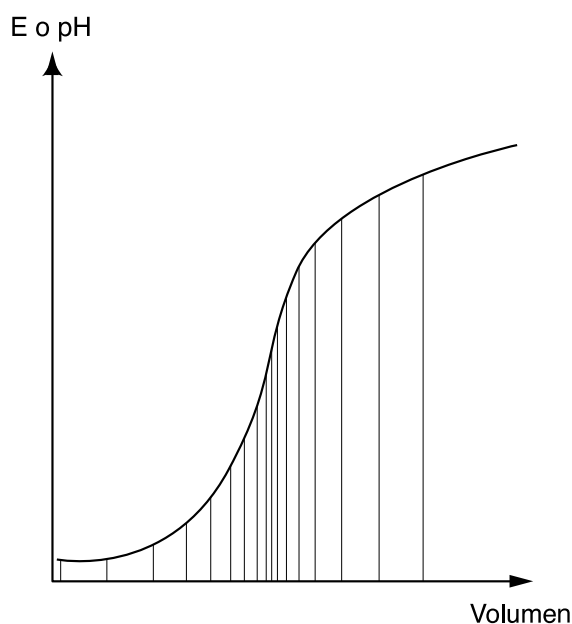


Diagrama 6: adición incremental dinámica

## Realizar cálculos con la serie TITRALAB AT1000

Tanto si se usa el punto final preconfigurado o la detección del punto de inflexión, es necesario conocer el volumen de la solución de valoración utilizada para obtener el resultado final; es decir, una concentración en la unidad solicitada por el operador.

La serie AT1000 se ha programado con todas las unidades internacionales usadas con más frecuencia para expresar la concentración de la solución de valoración, unidades volumétricas y gravimétricas, además de las oportunas fórmulas de cálculo.

### Uso de unidades molares

**Hoy en día, la concentración del reactivo valorante se expresa con mayor frecuencia en unidad molar** (mol/L o mmol/L). El operador solo rellena en la línea de la ecuación de la reacción, el **correspondiente coeficiente**, quedando establecida así la estequiometría de la reacción en la programación del método.

Con unos ejemplos se ve el proceso más claramente:

Determinación de la concentración de un monoácido valorado con NaOH (1 H<sup>+</sup> reacciona con 1 OH<sup>-</sup>)

- Coeficientes: 1 muestra y 1 reactivo valorante

Determinación de la concentración de un diácido [2 funciones de ácido valoradas al mismo tiempo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con NaOH)].

- Coeficientes: 1 muestra y 2 soluciones de valoración

Determinación de la concentración de un catión divalente con EDTA (Ca<sup>2+</sup> valorado con EDTA).

- Coeficientes: 1 muestra y 1 solución de valoración

Determinación de un catión divalente precipitando su hidróxido (Ni<sup>2+</sup> valorado con NaOH).

- Coeficientes: 1 muestra y 2 soluciones de valoración

Así es fácil obtener un resultado tanto en unidades de volumen como en peso, introduciendo la masa molecular.

### Uso de las unidades de normalidad

El concepto de normalidad basada en la variación en el número de oxidación de la muestra en cuestión es cada vez menos popular.

De acuerdo con este principio, una solución de 0,1 M (ó 0,1 mol/L) de KMnO<sub>4</sub> será 0,5 N (ó 0,5 eq/L), ya que en la mayor parte de ecuaciones de oxidorreducción pasa de un estado de oxidación de +7 a +2.

En este caso, los coeficientes que se van a introducir deben tener en cuenta el número de electrones intercambiados en la reacción empleada. Por tanto, se recomienda no mezclar las unidades molares con las de equivalencia.

Las indicaciones que se acaban de señalar son meras pautas generales. Las notas de aplicación y la asistencia técnica dan respuesta a problemas más específicos.

### Uso de ecuaciones

Permite la obtención del resultado en una unidad que no sea del Sistema Internacional de Unidades o que requiera complejos cálculos junto al seguimiento de instrucciones programadas especiales.

### Manipulación de muestras

Antes del análisis, la muestra normalmente se disuelve en un volumen dado de disolvente en un matraz aforado. A continuación se usa una porción de este volumen para su valoración cuantitativa. El valorador automático calcula el resultado expresado en la unidad escogida, tras la introducción de la cantidad de muestra.

# CONCLUSIÓN

La valoración automática es una de las técnicas analíticas más empleadas en una amplia variedad de aplicaciones:

- análisis de ácidos en medios acuosos o no acuosos
- valoración de oxidorreducción
- reacciones de precipitación
- complexometría

Como esta técnica es relativamente sencilla de usar y rentable de configurar y manejar, se puede encontrar en la mayoría de sectores industriales:

- alimentación y bebidas
- analítica de aguas
- industria petroquímica
- industria farmacéutica
- baños galvanoplásticos y tratamiento de superficies.

## SERIE TITRALAB AT1000

Los nuevos valoradores automáticos de la serie TITRALAB AT1000 cubren todas estas técnicas. Se acompañan de paquetes de aplicaciones específicas, que contienen todos los accesorios y electrodos necesarios para comenzar de forma inmediata. En nuestra página web encontrará todos los detalles y las actualizaciones e información disponible más reciente.

El modelo AT1000 es un sistema de valoración automática en un paso, con métodos predefinidos que puede proporcionar rápidamente resultados exactos y fiables.

- Kits de aplicaciones listos para usar y resolver sus parámetros en sectores de aguas, alimentación, bebidas y petroquímica
- Métodos analíticos optimizados ya preprogramados
- Funciones BPL integradas para la trazabilidad en los resultados y en las calibraciones
- Sencilla exportación de datos y métodos a USB (compatible con formato de Excel)
- Disponible modelo KF1000 Karl Fischer especializado

