

Descripción del Análisis Gravimétrico

El análisis gravimétrico se basa en la determinación del contenido de analito en una muestra mediante operaciones de pesada.

Los métodos gravimétricos pueden clasificarse en dos categorías:

Métodos de volatilización: El analito o algún producto del analito se separan en forma gaseosa. El gas se recoge y pesa, o se determina el peso del producto gaseoso a partir de la pérdida de peso de la muestra. Las aplicaciones más importantes son la determinación de agua en muestras sólidas y la de carbono en compuestos orgánicos por formación de CO₂.

Métodos de precipitación: El analito se separa de los demás constituyentes de la muestra por formación de un compuesto insoluble. El peso del analito en la muestra se determina a partir del peso del compuesto obtenido inicialmente, o de un compuesto producido posteriormente por calentamiento. El resto del tema se referirá a este tipo de métodos.

Características de los precipitados

La precipitación debe ser cuantitativa, o lo que es lo mismo, la solubilidad del precipitado debe ser suficientemente pequeña para que la cantidad perdida no afecte al resultado.

Para ello, un precipitado para su uso en análisis gravimétrico debe cumplir las siguientes características:

- El precipitado debe ser suficientemente insoluble para asegurar que el proceso sea cuantitativo y para reducir pérdidas en el lavado del mismo. Puede añadirse exceso de precipitante para forzar la precipitación por efecto de ion común, aunque no siempre puede utilizarse un exceso de reactivo para incrementar la cuantitatividad, ya que puede producirse la redisolución por formación de complejos, o la impurificación del precipitado con el reactivo precipitante.
- El precipitado debe ser puro, no debe estar contaminado por otros compuestos presentes en la disolución.
- Debe poder transformarse en una especie de estequiometría exactamente conocida, estable (que no adsorba H₂O o CO₂), no higroscópica y a ser posible de peso molecular alto (factor gravimétrico bajo).
- Debe tener un tamaño de partícula adecuado para poder ser filtrado sin atravesar los poros del filtro. El tamaño de partícula puede aumentarse controlando las condiciones de precipitación y realizando la digestión del precipitado.

Etapas de un método gravimétrico de precipitación

Las etapas de que consta un método gravimétrico de precipitación son:

1. precipitación
2. digestión del precipitado
3. separación del precipitado (filtración)
4. lavado del precipitado
5. conversión a una forma de pesada adecuada-Tratamiento térmico
6. pesada
7. cálculos

Son pocos los precipitados que cumplen los requisitos necesarios para que cada etapa se cumpla con éxito. De ahí que existan pocos métodos descritos que proporcionen buenos resultados, aunque algunos de ellos son muy utilizados.

1. Precipitación

La formación de un precipitado tiene lugar en tres etapas:

- La nucleación, en la que se forman agregados estables de unos pocos iones de precipitado
- El crecimiento cristalino, donde nuevos iones se unen a los núcleos aumentando su tamaño.

- El envejecimiento durante el cual el precipitado evoluciona hacia formas más insolubles.

Durante la precipitación interesa que se formen partículas grandes. Si la nucleación predomina se forman muchas partículas de tamaño pequeño y si predomina el crecimiento cristalino se formarán menos partículas de mayor tamaño.

El predominio de uno sobre el otro está determinado por la sobresaturación relativa de la disolución:

Sobresaturación relativa = $Q - s/s$

S: es la solubilidad del precipitado

Q: la concentración real en la disolución, que por motivos cinéticos puede ser mayor que la solubilidad. En una primera etapa, se forman los núcleos y, a continuación, éstos crecen.

A mayor sobresaturación, se forma un mayor número de núcleos, por lo que el tamaño promedio de las partículas es menor: se pueden producir precipitados coloidales. Por el contrario, con una sobresaturación baja el número de núcleos formados es más pequeño, resultando en partículas mayores.

Para obtener mayor facilidad en el filtrado y lavado, a la vez que menor contaminación con impurezas, es conveniente obtener partículas de mayor tamaño, por lo que de ser posible se deberán ajustar las condiciones de precipitación a fin de mantener un valor mínimo de sobresaturación relativa.

Para conseguir condiciones de sobresaturación baja se puede:

- Aumentar la solubilidad. La sobresaturación relativa disminuye al aumentar la solubilidad, con lo que se favorece la obtención de partículas bien formadas. En general, se deben utilizar condiciones experimentales en las que la solubilidad no sea excesivamente baja. Con frecuencia, la solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura, por lo que es frecuente precipitar en caliente
- Disminuir la concentración de reactivos utilizando disoluciones diluidas y mediante la adición lenta del reactivo precipitante gota a gota y agitando continuamente para evitar concentraciones locales elevadas. Otra estrategia es la precipitación homogénea en la cual se genera el reactivo precipitante en disolución con una reacción lateral, en concentración baja, y la sobresaturación lo menor posible.

2. Digestión del precipitado

La digestión es un proceso de purificación y mejora del tamaño de partícula que consiste en dejar por algún tiempo el sólido recientemente precipitado en contacto con la disolución a partir de la cual se obtuvo ("aguas madres").

En general se realiza a temperatura elevada y da lugar a la formación de cristales más grandes y regulares que son más fácilmente filtrables y también más puros. Este proceso, denominado envejecimiento, incluye cambios estructurales de diversos tipos en el precipitado: crecimiento de los cristales grandes a costa de los pequeños, reordenación de los iones en la red cristalina desapareciendo las imperfecciones, y en ocasiones, cambios químicos.

Con frecuencia, la solubilidad del precipitado disminuye. La contaminación de precipitados se debe, principalmente, a la coprecipitación de sustancias solubles arrastradas debido a:

- Adsorción en la superficie: Aumenta con la superficie. (Suspensiones coloidales).
- Absorción en el interior del cristal por:
 - ✓ Formación de cristales mixtos: El ion contaminante sustituye a un ion de analito en la red cristalina del precipitado.
 - ✓ Oclusión de bolsas de disolvente: Iones extraños disueltos quedan atrapados dentro de un cristal en crecimiento.

La pureza del precipitado se mejora mediante la:

- Precipitación lenta en caliente lo que favorece el crecimiento cristalino y que disminuya la superficie del precipitado.

- Digestión en condiciones de saturación en contacto con las “aguas madres” y temperatura elevada. Se produce la recristalización y se forman cristales más grandes y regulares y se eliminan impurezas.
- Lavado adecuado que elimina las impurezas adsorbidas en la superficie. Se debe utilizar un electrolito volátil para evitar que el precipitado peptice y se vuelva coloidal.
- En algunos casos con elevada oclusión, es necesario reprecipitar el analito, es decir, disolver el precipitado y volver a precipitarlo en una disolución con menos contaminantes.
- La mayoría de reactivos precipitantes no son específicos, sino tan sólo selectivos, es decir, pueden precipitar a varios iones. De ahí que a menudo deba realizarse una separación previa antes de aplicar el método gravimétrico. Las interferencias a veces se evitan seleccionando un pH adecuado, o añadiendo un enmascarante.

3- Lavado del precipitado

Aunque la única especie que pueda reaccionar con el reactivo precipitante sea el analito, durante la precipitación todos los precipitados arrastran algunos compuestos solubles presentes en la disolución. A este fenómeno se le denomina coprecipitación. Las impurezas pueden quedar adsorbidas (retenidas sobre la superficie del precipitado), o absorbidas (retenidas dentro de las partículas).

El lavado es siempre necesario, puesto que siempre queda una capa de líquido adherido al precipitado, que contiene otras especies químicas. Algunos precipitados se lavan con agua pura, pero es conveniente que en el agua de lavado haya siempre un electrolito para que el precipitado no peptice, es decir, produzca partículas de tamaño coloidal (de un tamaño que atravesaría los filtros).

Al añadir el electrolito, se estrecha la capa difusa que rodea al precipitado, y se da oportunidad a las partículas del precipitado a que se acerquen y unan, creciendo de este modo. El electrolito utilizado en el lavado debe ser volátil para que pueda ser eliminado durante el secado o calcinación. Suelen ser adecuados NH_4NO_3 o NH_4Cl .

4- Separación

El precipitado debe separarse o aislarse de la fase líquida (aguas madres) mediante filtración. Esta operación debe ser sencilla y rápida. Para ello, el tamaño de las partículas debe ser suficientemente grande para que sean retenidas por el filtro. El precipitado no debe atravesar el filtro, ni obstruir los poros. A ser posible, debe ser cristalino.

5- Tratamiento térmico

El precipitado debe poseer una composición química conocida, o debe convertirse con facilidad en un sólido de composición definida. Esto es imprescindible para hallar, mediante cálculo, la composición del analito en la muestra original.

Todos los precipitados retienen agua, lo que obliga a calentar el precipitado para que éste alcance una composición definida. Por lo tanto, un método gravimétrico siempre incluye una etapa de tratamiento térmico de secado o calcinación:

- El secado se realiza en estufa, generalmente a 100–130°C
- La calcinación se lleva a cabo en mufla, generalmente a 500–1000°C. La calcinación suele implicar la conversión del precipitado inicial en otra forma química, y desde luego, la destrucción de los compuestos orgánicos.

Cuando el precipitado tan sólo se seca, la filtración se efectúa sobre un crisol con placa filtrante construida con vidrio sinterizado, que se introduce en la estufa. Cuando el precipitado se calcina, éste se filtra sobre papel de filtro gravimétrico sin cenizas, que se coloca dentro de un embudo de vidrio. Se trata de papel de filtro que ha sido tratado para que al calcinarse deje un residuo despreciable. Para calcinarlo, el papel de filtro se introduce en un crisol que soporte altas temperaturas, por ejemplo de porcelana, y éste en la mufla.

6-Pesada

El procedimiento finaliza con la pesada del producto final obtenido en el tratamiento térmico. El producto final:

- no debe ser higroscópico, es decir, no debe adsorber humedad de la atmósfera
- no debe reaccionar con el O₂ o CO₂ atmosféricos Puesto que es inevitable que tenga lugar la adsorción de agua en un ambiente húmedo, el producto debe guardarse en desecador.

El peso del precipitado se conoce por diferencia: (Placa filtrante o crisol + precipitado) – (Placa filtrante o crisol) = (precipitado)

La pesada debe realizarse en balanza analítica (con cuatro cifras decimales, para que la precisión en la pesada sea superior al 0,1%).

7-Cálculos

A partir del peso del precipitado, de su estequiometría y de los pesos atómicos y moleculares, se calcula el peso del analito y su contenido en la muestra.

El análisis gravimétrico puede dar lugar a resultados de una gran exactitud (idealmente, décimas por ciento), pero es un procedimiento largo que requiere mucha atención, por lo que no es ventajoso si se deben analizar muchas muestras. Los errores del método se deben a:

- pérdidas por la solubilidad del precipitado
- pérdidas mecánicas
- ganancias por coprecipitación

Factor gravimétrico

El factor gravimétrico relaciona el peso de dos sustancias que están en proporción estequiométrica. Por ejemplo, si el analito A se relaciona con P mediante reacciones químicas: g de A = g de P × f

Cuanto menor es el factor gravimétrico (f) mayor es la sensibilidad, esto es menor peso de A puede determinarse con el mismo peso de P.

El factor gravimétrico multiplica al peso del precipitado para obtener el peso del analito (convierte el peso del compuesto pesado en peso del componente buscado).

Este factor depende de las masas molares de analito y producto y de los coeficientes estequiométricos que los relacionan. Es conveniente que este factor tenga un valor bajo para poder analizar muestras con cantidades de analito más pequeñas.

Aplicaciones de análisis gravimétricos

Las aplicaciones descritas se pueden clasificar en cuatro grupos:

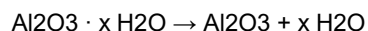
Reducción a metal

Se incluye en este grupo una serie de métodos en los que se analiza un ion metálico fácilmente reducible. El reductor se añade a la disolución del ion metálico y éste precipita con valencia cero. Es bastante empleado para determinar metales preciosos, tales como Ag, Au, Pd o Pt.

$M^{n+} + \text{reactivo reductor} \rightarrow M^0 + \text{forma oxidada del reactivo}$

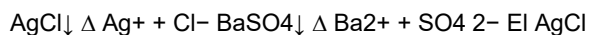
Formación de óxidos

Se precipita el metal como hidróxido y se calcina a 1000–1200°C para eliminar totalmente el agua. Las determinaciones más importantes son las de Al^{3+} y Fe^{3+} . Así, por ejemplo, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita a pH 9–9.5, amortiguado con un tampón $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Para eliminar el agua de hidratación, es necesario calcinar, convirtiéndose el precipitado en un óxido:



Formación de sales

Los dos ejemplos más clásicos son la determinación de cloruro con plata y de sulfato con bario:



se seca a 120°C y el BaSO_4 a 800°C.

Uso de precipitantes orgánicos

Algunos ejemplos clásicos son la determinación de calcio con oxalato.

El calcio puede determinarse como oxalato cálcico aunque no es una forma de pesada muy adecuada por tener agua de hidratación, por lo que suele calcinarse a 1000 °C, para convertirlo en CaO (a 500 °C se transforma en carbonato):



Los reactivos orgánicos poseen dos ventajas importantes:

- Su mayor selectividad
- Su elevado peso molecular, lo que da lugar a factores gravimétricos muy favorables

En contrapartida, los reactivos orgánicos con frecuencia:

- Son poco solubles en medio acuoso
- Pueden coprecipitar
- Son más inestables
- Su coste es muy superior al de los reactivos inorgánicos