

QUÍMICA ANALÍTICA

La **química analítica** es la rama de la química que tiene como finalidad el estudio de la composición química de un material o muestra, mediante diferentes métodos de laboratorio. Se divide en química analítica cuantitativa y química analítica cualitativa.

La consolidación de la concepción moderna de composición química a finales del siglo XVIII, junto con la mayor importancia de los estudios cuantitativos de los procesos químicos propició la aparición de un conjunto de conocimientos que dieron origen a la química analítica. No significa esto que anteriormente no existiera interés por el análisis químico. Diversas tareas prácticas, como el ensayo de metales, el análisis de aguas, la toxicología, etc. habían propiciado el perfeccionamiento de numerosas técnicas de análisis, que comportaban el empleo de numerosos reactivos y un variado número de instrumentos.

La búsqueda de métodos de análisis más rápidos, selectivos y sensibles es uno de los objetivos esenciales perseguidos por los químicos analíticos. En la práctica, resulta muy difícil encontrar métodos analíticos que combinen estas 3 cualidades y, en general, alguna de ellas debe ser sacrificada en beneficio de las otras. En el análisis industrial, la velocidad del proceso suele condicionar las características del método empleado, más que su sensibilidad. Por el contrario, en toxicología la necesidad de determinar sustancias en cantidades muy pequeñas puede suponer el empleo de métodos muy lentos y costosos.

Las características generales de la química analítica fueron establecidas a mediados del siglo XX. Los métodos gravimétricos eran preferidos, por lo general, a los volumétricos y el empleo del soplete era común en los laboratorios. Autores como Heinrich Rose (1795-1864) y Karl R. Fresenius (1818-1897) publicaron influyentes obras durante estos años, que establecieron las características generales de la disciplina. El segundo fue, además, el editor de la primera revista dedicada exclusivamente a la química analítica, *Zeitschrift für analytische Chemie (Revista de Química analítica)*, que comenzó a aparecer en 1862. Karl R. Fresenius creó también un importante laboratorio dedicado a la enseñanza de la química analítica y a la realización de análisis químicos para diversas instituciones estatales e industrias químicas.

El desarrollo de los métodos instrumentales de análisis químico se produjo en el último cuarto del siglo XIX, gracias al establecimiento de una serie de correlaciones entre las propiedades físicas y la composición química. Los trabajos de Robert Bunsen y Gustav Robert Kirchhoff establecieron las bases de la espectroscopia e hicieron posible el descubrimiento de numerosos elementos. Nuevos instrumentos ópticos, como el colorímetro o el polarímetro, simplificaron e hicieron mucho más rápidos un gran cantidad de análisis de importancia industrial. Las leyes electroquímicas establecidas por Michael Faraday (1791-1867) y los medicamentos se basan en las investigaciones de autores como Oliver Wolcott Gibbs (1822-1908) y la creación de laboratorios de investigación como el de Alexander Classen (1843-1934) que permitieron que las técnicas de análisis electroquímico ganaran importancia en los últimos años del siglo XIX. En los años veinte del XX, el polaco Jaroslav Heyrovsky (1890-1967) estableció las bases de la polarografía que, más adelante, se convirtió en una técnica de análisis muy importante de determinados iones y fue también

empleada para el estudio de la naturaleza de los solutos y los mecanismos de reacción en disolución. Otra de las técnicas importantes que iniciaron su andadura en esos primeros años del siglo XX fue la cromatografía que se desarrolló enormemente en las décadas posteriores. El siglo XX estuvo también caracterizado por la llegada de nuevos instrumentos como el pH-metro y el gran desarrollo de los métodos espectrocópicos, particularmente la espectroscopia infrarroja y la resonancia magnética nuclear, que tuvieron una gran aplicación en muchas áreas de la química, especialmente en química orgánica.

Los métodos que emplea el análisis químico pueden ser:

- Métodos químicos (se basan en reacciones químicas) o clásicos:
 - análisis volumétrico
 - análisis gravimétrico
- Métodos fisicoquímicos (se basan en interacciones físicas) o instrumentales:
 - métodos espectrométricos
 - métodos electroanalíticos
 - métodos cromatográficos

Los métodos químicos han sido utilizados tradicionalmente, ya que no requieren instrumentos muy complejos (tan solo pipetas, buretas, matraces, balanzas, entre otros).

Los métodos fisicoquímicos, sin embargo, requieren un instrumental más sofisticado, tal como equipos de cromatografía, cristalografía, etc.

El estudio de los métodos químicos está basado en el equilibrio químico, que puede ser de los siguientes tipos:

- equilibrio ácido-base;
- equilibrio redox;
- equilibrio de solubilidad;
- equilibrio de complejos.

Los métodos analíticos se deben validar según la naturaleza del método analítico en:

- métodos de cuantificación;
- métodos de determinación de impurezas;
- pruebas límite;
- identidad.

Para estudiar estos se determinan parámetros como linealidad, rango, especificidad, exactitud, precisión, tolerancia, robustez y los límites de detección y cuantificación según sea el caso.

En el caso de que no exista dicho método se propone uno mediante un diseño factorial para determinar las condiciones de trabajo..

Los **métodos espectrométricos** son métodos instrumentales empleados en química analítica basados en la interacción de la radiación electromagnética, u otras partículas, con un analito para

identificarlo o determinar su concentración. Algunos de estos métodos también se emplean en otras áreas de la química para elucidación de estructuras.

Estos métodos emplean técnicas que se dividen en **técnicas espectroscópicas** y en **técnicas no espectroscópicas**. Las técnicas espectroscópicas son aquellas en las que el analito sufre procesos de **absorción, emisión o luminiscencia**. El resto corresponde a técnicas no espectroscópicas.

Las técnicas espectroscópicas se diferencian también según la forma en la que se encuentra el analito en el momento en el que sufre el proceso espectroscópico, dando lugar a la **espectroscopia atómica** y a la **espectroscopia molecular**.

Según el rango de energía que presente la radiación electromagnética existen diferentes técnicas, por ejemplo, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, etcétera.

Las técnicas no espectroscópicas aprovechan diferentes propiedades de la radiación electromagnética, como el índice de refracción o la dispersión.

Otra técnica importante es la espectrometría de masas, también empleada en química orgánica para la elucidación de estructuras moleculares.

Los **Métodos electroanalíticos** son una clase de técnicas en química analítica, que estudian un analito mediante la medida del potencial eléctrico (voltios) y/o la corriente eléctrica (Amperios) en una celda electroquímica, que contiene el analito.^{1 2 3 4} Estos métodos se pueden dividir en varias categorías dependiendo de qué aspectos de la célula son controlados y cuáles se miden. Las tres principales categorías son: potenciometría (se miden la diferencia de potenciales en el electrodo), coulombimetría (se mide la corriente de las celdas con el tiempo), y Voltamperometría (se mide la corriente de las celdas mientras se altera activamente el potencial de las celdas).

La potenciometría mide pasivamente el potencial de una solución entre dos electrodos, afectando muy poco a la solución en el proceso. El potencial se relaciona entonces con la concentración de uno o varios analitos. La estructura de la celda utilizada se designa a menudo como un electrodo a pesar de que en realidad contiene *dos* electrodos: un *electrodo indicador* y un *electrodo de referencia* (distinto del electrodo de referencia utilizado en el sistema de tres electrodos). La Potenciometría generalmente utiliza electrodos contruidos *selectivamente* sensibles a los iones de interés, tales como un electrodo selectivo de fluoruro. El electrodo potenciométrico más común es el electrodo de membrana de vidrio utilizado en un pH-metro.

La Coulombimetría utiliza la corriente aplicada o el potencial para convertir completamente un analito (mediante oxidación o reducción electródica) de un estado de oxidación a otro. En estos experimentos, la corriente total que pasa se mide directamente o indirectamente. El conocimiento del número de electrones que han pasado nos puede indicar la concentración del analito o, cuando la concentración se conoce, el número de electrones transferidos en la reacción redox. Las formas comunes de coulombimetría incluyen la *coulombimetría potenciostática* o *coulombimetria a potencial controlado* y la *coulombimetría a intensidad constante*, así como una variedad de titulaciones coulombimétricas.

La Voltamperometría aplica un potencial constante y/o variable en la superficie de un electrodo y las medidas de la corriente resultante con un sistema de tres electrodos. Este método puede revelar el potencial de reducción de un analito y su reactividad electroquímica. Este método, en la práctica es un método no destructivo ya que sólo una muy pequeña cantidad del analito se consume en la superficie de bidimensional de los electrodos de trabajo y auxiliar. En la práctica, las soluciones del analito normalmente se eliminan, ya que es difícil separar el analito del electrolito soporte y el experimento requiere sólo una pequeña cantidad de analito. Un experimento normal puede implicar entre 1-10 mL con una concentración de analitos entre 1-10 mM.

La Polarometría es una subclase de voltamperometría que utiliza un electrodo de gota de mercurio como electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es a menudo la cubeta de mercurio resultante. La preocupación por la toxicidad del mercurio ha causado que el uso de los electrodos de mercurio se reduzca en gran medida. Materiales de electrodo alternativos, tales como los metales nobles y el carbono cristalino, son asequibles, inertes, y de fácil limpieza.

La mayoría de la **Amperometría** es ahora una subclase de la voltamperometría en la que el electrodo se mantiene a potenciales constantes durante varios periodos de tiempo. La distinción entre *amperometría* y *voltamperometría* es principalmente histórica. Hubo un tiempo en que era difícil cambiar entre "mantener" y "escanear" un potencial. Esta función es trivial para los modernos potencióstatos, y hoy en día hay poca diferencia entre las técnicas que, o bien "mantienen", "escanean", o realizan ambas cosas en un solo experimento. Sin embargo, la terminología todavía resulta confusa, por ejemplo, la voltamperometría de pulso diferencial es también conocida como *amperometría de pulso diferencial*. Este experimento puede ser visto como la combinación de la voltamperometría de barrido lineal y la cronoamperometría de ahí la confusión acerca de en que categoría debería ser nombrado.

Una ventaja que distingue la amperometría de otras formas de voltamperometría es que en la amperometría, las corrientes medidas son un promedio (o una suma) en el tiempo. En la mayoría de las voltamperometrías, las corrientes medidas deben considerarse de forma independiente en intervalos de tiempo individuales. El promedio utilizado en amperometría da a estos métodos una mayor precisión que a la mayoría de medidas individuales de (otras) técnicas voltamperométricas.

No todos los experimentos que históricamente fueron amperometría se incluyen ahora en el ámbito de la voltamperometría. En una valoración amperométrica, se mide la corriente, pero esto no sería considerada voltamperometría dado que la solución entera se transforma durante el experimento. Las valoraciones amperométricas son, en cambio una forma de coulombimetría.

La **cromatografía** es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia; Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. Diferencias sutiles en el coeficiente de partición de los compuestos dan como resultado una retención diferencial sobre la fase estacionaria y, por tanto, una separación efectiva en función de los tiempos de retención de cada componente de la mezcla.

La cromatografía puede cumplir dos funciones básicas que no se excluyen mutuamente:

- Separar los componentes de la mezcla, para obtenerlos más puros y que puedan ser usados posteriormente (etapa final de muchas síntesis).
- Medir la proporción de los componentes de la mezcla (finalidad analítica). En este caso, las cantidades de material empleadas suelen ser muy pequeñas.

Las distintas técnicas cromatográficas² se pueden dividir según cómo esté dispuesta la **fase estacionaria**:

- Cromatografía plana. La fase estacionaria se sitúa sobre una placa plana o sobre un papel. Las principales técnicas son:
 - Cromatografía en papel
 - Cromatografía en capa fina
- Cromatografía en columna. La fase estacionaria se sitúa dentro de una columna. Según el fluido empleado como fase móvil se distinguen:
 - Cromatografía de líquidos
 - Cromatografía de gases
 - Cromatografía de fluidos supercríticos

La cromatografía de gases se aplica a numerosos compuestos orgánicos. En el caso de compuestos no volátiles, se recurre a procesos denominados de "derivatización", a fin de convertirlos en otros compuestos que se volatilicen en las condiciones de análisis.

Dentro de la cromatografía líquida, destaca la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, del inglés *High Performance Liquid Chromatography*), que es la técnica cromatográfica más empleada en la actualidad, normalmente en su modalidad de fase reversa, en la que la fase estacionaria tiene carácter no polar, y la fase móvil posee carácter polar (generalmente agua o mezclas con elevada proporción de la misma o de otros disolvente polares, como por ejemplo, metanol). El nombre de "reversa" viene dado porque tradicionalmente la fase estacionaria estaba compuesta de sílice o alúmina, de carácter polar, y por tanto la fase móvil era un disolvente orgánico poco polar. Una serie eluotrópica es un rango de sustancias de diferentes polaridades que actúan como fase móvil y que permiten observar un mejor desplazamiento sobre una fase estacionaria.

Analito es la sustancia que se va a separar durante la cromatografía.

- **Fase móvil** es la fase que se mueve en una dirección definida. Puede ser un líquido (cromatografía de líquidos o CEC), un gas (cromatografía de gases) o un fluido supercrítico (cromatografía de fluidos supercríticos). La muestra que se está separando/analizando (formada de analito/s y el disolvente) se inyecta en la fase móvil que se mueve a través de la columna. En el caso de la cromatografía líquida de alta resolución, HPLC, la fase móvil es un disolvente no polar como el hexano (fase normal) o bien algún disolvente polar (cromatografía de fase reversa).
- **Fase estacionaria** es la sustancia que está fija en una posición durante la cromatografía. Un ejemplo es la capa de gel de sílice en la cromatografía en capa fina.