

FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 1ª RELACIÓN DE PROBLEMAS.

PROBLEMAS BÁSICOS DE DISOLUCIONES

1.- Una disolución de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1.28 g mL^{-1} y contiene 37.0 % en peso de H_2SO_4 .

- Calcular la molaridad, normalidad y molalidad de la solución.
- ¿Cuál es la fracción molar del H_2SO_4 ?
- ¿Qué volumen de este ácido contienen 10 g de H_2SO_4 ?
- ¿Cuántos mL de la disolución deben ser diluidos con agua para obtener un litro de una disolución que contenga 10.0 % en peso de H_2SO_4 ?
- ¿En qué proporción debe ser mezclada esta disolución con una disolución de H_2SO_4 0.50 N para obtener 10.0 L de una disolución de H_2SO_4 1.00 M?

Datos: $P_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ g mol}^{-1}$; $P_m(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 4.83 M 9.66 N 5.99 m b) 0.097 c) 21.1 mL d) 224.4 N e) 1.64:8.36 L:L

2.- De una disolución compuesta por 54.35 g de KOH y 439.50 g de H_2O , con una densidad de 1.0873 g mL^{-1} , calcular: a) el porcentaje en peso de KOH

- el porcentaje de volumen de KOH
- la concentración en g L^{-1}

Datos: $P_m(\text{KOH}) = 56.1 \text{ g mol}^{-1}$; $P_m(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 11 % b) 11,97 % c) 119,7 g L^{-1}

3.- Calcular la cantidad de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que es necesario utilizar para preparar:

- 0.5 L de disolución que contenga 100 ppm de BaCl_2 .
- 0.5 L de disolución que contenga un 5 % (en volumen) de Ba.
- 1 L de disolución que contenga 0.01 g de BaCl_2 por mL.

Datos: $P_m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244.27 \text{ g mol}^{-1}$; $P_m(\text{BaCl}_2) = 208.25 \text{ g mol}^{-1}$; $P_{\text{at}}(\text{Ba}) = 137.34 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 58.65 mg b) 44.46 g c) 11.73 g

4.- Sobre 400 mL de una disolución de sosa de concentración desconocida se añaden 5 g de hidróxido sódico puro, y al disolverse no se aprecia variación de volumen. Se toman 20 mL de la solución resultante, se diluyen hasta 100 mL y se valoran con ácido clorhídrico 0.200 N, gastándose 50 mL. ¿Qué masa de sosa contenían los 400 mL iniciales?

Dato: $P_m(\text{NaOH}) = 40.0 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: 3 g

5.- Tomamos 0.4000 g de una muestra problema en la que queremos determinar un compuesto X, los disolvemos y los llevamos a un matraz de 250 mL (Disolución A). De esta disolución tomamos 5 mL y los llevamos a un matraz aforado de 25 mL, enrasando con agua (Disolución B). Tomamos 8 mL de esta disolución y los ponemos en una cubeta cilíndrica, medimos su concentración por un método instrumental y resulta ser de 5.00 ppm en la disolución de la cubeta. Calcular la concentración del compuesto X en el matraz A y el porcentaje de X en la muestra original

Solución: 25 mg L^{-1} 1.56 %

6.- Se desea analizar un fármaco llamado atazanavir usado para el tratamiento del VIH (virus de inmunodeficiencia humana) mediante una técnica instrumental. Para ello se consiguió de la casa comercial 100 mg de éste compuesto en forma de sal sulfatada. ¿Cuántos mg tendremos que pesar en la balanza analítica de atazanavir para hacer una disolución de 1000 ppm como disolución madre en un matraz de 25 mL? ¿Qué volumen tengo que coger para hacer una disolución estándar de 5 ppb ($\mu\text{g/L}$) en 10 mL a partir de la disolución madre previamente preparada? Haz los cálculos necesarios para hacer una disolución intermedia y discute breve y razonadamente si esta dilución sería necesaria.

Datos: Pm de atazanavir sulfatado ($\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) = $802,9 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 28.48 mg b) 0.05 μL c) si sería necesario

PROBLEMAS BÁSICOS DE CALIBRACIÓN. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

7.- En la determinación de una especie X por un método instrumental en el que la señal analítica se define como $P = kC_x$, se obtuvieron los siguientes datos de calibración:

Concentración de X, ppm	0	2	6	10	14	18
Señal analítica, P	0,031	0,173	0,422	0,702	0,956	1,248

- Representa y calcula la ecuación de la curva de calibrado.
- Calcular la concentración molar de X en una muestra, si al medir la intensidad de la señal analítica se obtiene un valor de $P = 0,532$.
- Sabiendo que la desviación estándar absoluta del blanco es $s_b = 0.0079$, calcula el límite de detección y de cuantificación del compuesto X usando éste método instrumental.
- Define la sensibilidad del calibrado y calcula la sensibilidad analítica del método propuesto.

Dato: Pm (X) = 207.2 g mol^{-1}

Solución: a) $y = 0,0670x + 0.03001$; b) $3.615 \times 10^{-5} \text{ M}$; c) LOD = 0.353 y LOQ = 1.180; d) 0.067 y 0.143

8.- Se llevó a cabo la determinación de un metal M en vinos mediante una técnica óptica (absorción atómica). Para ello, en cinco matraces aforados de 50 mL se pusieron 10 mL de vino y se le añadieron a cada uno de ellos 0, 5, 10, 15 y 20 mL de una disolución patrón de M conteniendo una concentración de 10 mg L^{-1} de dicho metal. Seguidamente, los matraces se enrasaron con agua desionizada y se midió la absorbancia de cada una de ellas obteniendo los siguientes valores: 0.040, 0.062, 0.081, 0.102, 0.135. Realiza un esquema del experimento propuesto y explica brevemente que tipo de método de calibración se ha usado para la determinación del M. Finalmente calcula la ecuación de la recta de regresión y obtén la concentración del M en el vino (mg L^{-1}).

Solución: 8.26 mg L^{-1} de M

9.- Un acero de alto grado se analizó para ver su contenido en Mn, usando para su determinación Fe como estándar interno. Se preparó una muestra estándar que contenía Fe y 5 mg L^{-1} de Mn cuya lectura de intensidades absolutas fueron 8.0 (2933 Å) y 10.2 (2932 Å) respectivamente. Una muestra desconocida de acero se trató de la misma forma, es decir, se le añadió la misma concentración de Fe y se midieron las intensidades absolutas a las longitudes de onda correspondientes para cada metal obteniéndose valores de 8.2 y 12.5 para Fe y Mn respectivamente. Explica brevemente en qué consiste el método de calibración usando patrón interno y calcula la concentración de Mn en la muestra de acero desconocida.

Solución: 5.98 mg L^{-1} de Mn

1.- Una disolución de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1.28 g mL^{-1} y contiene 37.0 % en peso de H_2SO_4 .

- Calcular la molaridad, normalidad y molalidad de la solución.
- ¿Cuál es la fracción molar del H_2SO_4 ?
- ¿Qué volumen de este ácido contienen 10 g de H_2SO_4 ?
- ¿Cuántos mL de la disolución deben ser diluidos con agua para obtener un litro de una disolución que contenga 10.0 % en peso de H_2SO_4 ?
- ¿En qué proporción debe ser mezclada esta disolución con una disolución de H_2SO_4 0.50 N para obtener 10.0 L de una disolución de H_2SO_4 1.00 M?

Datos: $P_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ g mol}^{-1}$; $P_m(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 4.83 M 9.66 N 5.99 m b) 0.097 c) 21.1 mL d) 224.4 N e) 1.64:8.36 L:L

$\rho = 1.28 \text{ g mL}^{-1}$; Riqueza = 37% en peso; $PM \text{ H}_2\text{SO}_4 = 98.08$; $P \text{ eq H}_2\text{SO}_4 = 49.04$.

a) Base de cálculo = 1L de disolución.

MOLARIDAD, M

$$M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Litros disolución}} = \frac{\text{gramos soluto} / \text{Peso molecular}}{\text{Litros disolución}}$$

$$\text{gramos soluto} = 1280 \times \frac{37}{100} = 473.6 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$M = \frac{473.6 / 98.08}{1} = 4.83 (\text{mol L}^{-1})$$

NORMALIDAD, N

$$N = \frac{\text{equivalentes soluto}}{\text{Litros disolución}} = \frac{\text{gramos soluto} / \text{Peso equivalente}}{\text{Litros disolución}}$$

$$N = \frac{\text{gramos soluto} / \frac{\text{Peso molecular}}{\text{valencia}}}{\text{Litros disolución}} = M \times \text{valencia}$$

En reacciones ácido-base, la valencia del ácido sulfúrico es 2, dado que es capaz de ceder dos protones. Por lo que el peso equivalente es la mitad del peso molecular, es decir la normalidad es el doble de la molaridad.

$$N = M \times \text{valencia} = 4.83 \times 2 = 9.66 \text{ eq L}^{-1}.$$

MOLALIDAD, m

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Kg disolución}} = \frac{\text{gramos soluto} / \text{Peso molecular}}{\text{Kg disolución}}$$

1 litro de disolución peso 1280 gramos, 473.6 gramos son de ácido sulfúrico y (1280-473.6) 806.4 son de agua, por tanto:

$$m = \frac{473.6 / 98.08}{0.8064} = 5.99 \text{ mol Kg}^{-1}$$

b) FRACCION MOLAR, χ

en una disolución de dos componentes 1 y 2:

$$\chi_1 = \frac{\text{moles de 1}}{\text{moles totales}} = \frac{\text{moles de 1}}{\text{moles de 1} + \text{moles de 2}}$$

$$\chi_2 = \frac{\text{moles de 2}}{\text{moles totales}} = \frac{\text{moles de 2}}{\text{moles de 1} + \text{moles de 2}}$$

De tal manera que $\chi_1 + \chi_2 = 1$

$$\chi_1 = \frac{\frac{473.6}{18}}{\frac{473.6}{18} + \frac{806.4}{18}} = 9.73 \times 10^{-2} \quad \therefore \chi_2 = 1 - \chi_1 = 0.9027$$

c) dividiendo los gramos entre el peso molecular del ácido sulfúrico, tenemos los moles. Luego es un problema de una simple dilución. Aplicamos:

$$\text{moles}_1 = C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 = \text{moles}_2$$

$$\text{moles}_1 = \frac{10}{98.08} = 0.102 \text{ moles} = 4.83 \times V_2 \quad \therefore V_2 = 21.1 \text{ mL}$$

d) debemos conseguir un litro de una disolución del 10% peso en ácido sulfúrico. por una parte:

$$\text{volumen total} = 1000 = \text{mL H}_2\text{O} + \text{mL H}_2\text{SO}_4 \text{ (suponemos volúmenes aditivos)}$$

de otra parte:

masa total = masa H₂O + masa H₂SO₄; donde:

masa H₂O = mL H₂O

masa H₂SO₄ = mL H₂SO₄ x ρ H₂SO₄

masa total = mL H₂O * 90/100 ya que el agua constituye el 90% en peso.

Por tanto:

$$\text{mL H}_2\text{O} * 100/90 = \text{mL H}_2\text{O} + \text{mL H}_2\text{SO}_4 \times \rho \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Falta obtener la densidad del ácido sulfúrico para poder resolver el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Tal densidad la podemos obtener de la disolución original. 1000 mL de esta disolución se corresponden con 806.4 mL de agua y 193.6 mL de ácido sulfúrico, que según los datos de riqueza y densidad de esta disolución pesan 473.6 g. Por tanto:

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{473.6 \text{ g}}{193.6 \text{ mL}} = 2.446 \text{ g mL}^{-1}$$

Combinando ambas ecuaciones:

$$\text{mL H}_2\text{O} * 100/90 = \text{mL H}_2\text{O} + (1000 - \text{mL H}_2\text{O}) \times 2.446$$

$$\text{mL H}_2\text{O} * (100/90 - 1 + 2.446) = 2446$$

$$\text{resolviendo: mL H}_2\text{O} = 956.5 \quad \therefore \text{mL H}_2\text{SO}_4 = 43.5$$

Por tanto, la masa de ácido sulfúrico

$$\text{Masa H}_2\text{SO}_4 = \text{mL H}_2\text{SO}_4 \times \rho \times x = 106.3 \text{ g}$$

La concentración molar de ácido sulfúrico en esta disolución:

$$M = \frac{106.3 / 98.08}{1} = 1.083 (\text{mol L}^{-1})$$

El volumen a tomar de la disolución original:

$$\text{moles}_1 = C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 = \text{moles}_2$$

$$1.083 \text{ mol L}^{-1} \times 1000 \text{ mL} = 4.83 \text{ mol L}^{-1} \times V_2 \quad \therefore V_2 = 224.4 \text{ mL}$$

e) Se ha de solucionar un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, en el que participan tres disoluciones. Siempre que los volúmenes sean aditivos:

$$\begin{aligned} (1) \text{ moles}_1 + \text{moles}_2 &= \text{moles}_3 \quad \therefore C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3 \\ (2) V_1 + V_2 &= V_3 \end{aligned}$$

Tenemos en cuenta que la disolución es 0.5 N en ácido sulfúrico, es decir 0.25 M.

$$\begin{aligned} (1) 4.83V_1 + 0.25V_2 &= 1 \times 10 \\ (2) V_1 + V_2 &= 10 \end{aligned}$$

Resolviendo

$$\begin{bmatrix} 4.83 & 0.25 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 10 \end{bmatrix}$$

$$V_1 = 1.638 \text{ L} \quad \therefore V_2 = 8.362 \text{ L} \quad \therefore V_2/V_1 = 5.1 = 5 + 1/10$$

- 2.- De una disolución compuesta por 54.35 g de KOH y 439.50 g de H₂O, con una densidad de 1.0873 g mL⁻¹, calcular: a) el porcentaje en peso de KOH
b) el porcentaje de volumen de KOH
c) la concentración en g L⁻¹

Datos: Pm (KOH) = 56.1 g mol⁻¹; Pm (H₂O) 18.015 g mol⁻¹

Solución: a) 11 % b) 11,97 % c) 119,7 g L⁻¹

a)

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{peso analito}}{\text{peso muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ peso} = \frac{54.35}{54.35 + 439.5} \times 100 = 11.0\%$$

- b) El porcentaje en volúmenes el peso de potasa por cien mililitros de disolución.
En 100 mL encontramos:

$$\% v = 1087.3 \text{ g muestra L}^{-1} \times 0.1 \text{ L} * \frac{11 \text{ g KOH}}{100 \text{ g muestra}} = 11.96\%$$

- c) Los gramos por litro es 10 veces el porcentaje en volumen, es decir 119.6 g L⁻¹

3.- Calcular la cantidad de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ que es necesario utilizar para preparar:

- 0.5 L de disolución que contenga 100 ppm de $BaCl_2$.
- 0.5 L de disolución que contenga un 5 % (en volumen) de Ba.
- 1 L de disolución que contenga 0.01 g de $BaCl_2$ por mL.

Datos: $P_m(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 244.27 \text{ g mol}^{-1}$; $P_m(BaCl_2) = 208.25 \text{ g mol}^{-1}$; $P.at(Ba) = 137.34 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 0.0586 mg b) 44.46 g c) 11.73 g

a) $100 \text{ mg L}^{-1} * 0.5 \text{ L} = 50 \text{ mg}$ de $BaCl_2$ puro. Al partir de la sal hidratada se ha de aplicar el factor gravimétrico

$$mg BaCl_2 \cdot 2H_2O = mg BaCl_2 \times \frac{P_m BaCl_2 \cdot 2H_2O}{P_m BaCl_2} = 50 \times \frac{244.27}{208.25} = 58.65 \text{ mg}$$

b)

$$g BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{5gBa}{100mL} \times 500mL \times \frac{P_m BaCl_2 \cdot 2H_2O}{P.at Ba} = 5 \times 5 \times \frac{244.27}{137.34} = 44.6 \text{ g}$$

c)

$$g BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{10^{-2} gBaCl_2}{1mL} \times 10^3 mL \times \frac{P_m BaCl_2 \cdot 2H_2O}{P_m BaCl_2} = 10^1 \times \frac{244.27}{208.25} = 11.73 \text{ g}$$

4.- Sobre 400 mL de una disolución de sosa de concentración desconocida se añaden 5 g de hidróxido sódico puro, y al disolverse no se aprecia variación de volumen. Se toman 20 mL de la solución resultante, se diluyen hasta 100 mL y se valoran con ácido clorhídrico 0.200 N, gastándose 50 mL. ¿Qué masa de sosa contenían los 400 mL iniciales?

Dato: Pm (NaOH) = 40.0 g mol⁻¹

Solución: 3 g

Los moles de HCl gastados son los moles de NaOH valorados:

$$20 \text{ mL} * C'_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL} * 0.2 \text{ M} \quad \therefore C'_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ M}$$

Tal concentración en 400 mL se corresponden con los siguientes gramos de NaOH:

$$M = \frac{\text{gramos soluto} / \text{Peso molecular}}{\text{Litros disolución}} \therefore 0.5 = \frac{\text{gNaOH} / 40}{0.4}$$

g NaOH = 8. Como se han añadido 5 g, los 400 mL contenían, inicialmente, 8-5 = 3 g.

5.- Tomamos 0.4000 g de una muestra problema en la que queremos determinar un compuesto X, los disolvemos y los llevamos a un matraz de 250 mL (Disolución A). De esta disolución tomamos 5 mL y los llevamos a un matraz aforado de 25 mL, enrasando con agua (Disolución B). Tomamos 8 mL de esta disolución y los ponemos en una cubeta cilíndrica, medimos su concentración por un método instrumental y resulta ser de 5.00 ppm en la disolución de la cubeta. Calcular la concentración del compuesto X en el matraz A y el porcentaje de X en la muestra original

Solución: 25 mg L^{-1} 1.56 %

De la disolución A a la B se ha diluido (25/5) 5 veces el analito X. Luego la concentración en A es cinco veces mayor que en B:

$$[X]_A = [X]_B * \text{dilución} = 5 * 25/5 = 25 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ X en la muestra} = \text{masa X/masa muestra} * 100 = 25 \text{ mg L}^{-1} * 0.250 \text{ L} * 10^{-3} \text{ g/mg} / 0.4 \text{ g} * 100 = 1.56\%$$

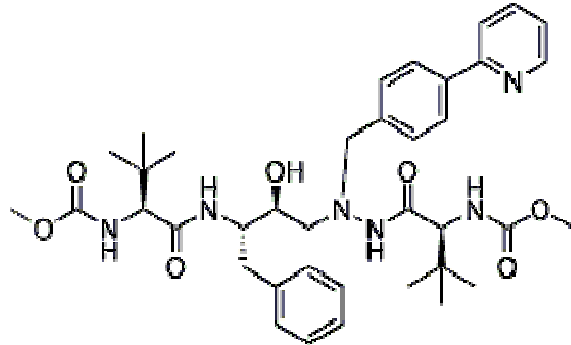
6.- Se desea analizar un fármaco llamado atazanavir usado para el tratamiento del VIH (virus de inmunodeficiencia humana) mediante una técnica instrumental. Para ello se consiguió de la casa comercial 100 mg de éste compuesto en forma de sal sulfatada. ¿Cuántos mg tendremos que pesar en la balanza analítica de atazanavir para hacer una disolución de 1000 ppm como disolución madre en un matraz de 25 mL? ¿Qué volumen tengo que coger para hacer una disolución estándar de 5 ppb ($\mu\text{g/L}$) en 10 mL a partir de la disolución madre previamente preparada? Haz los cálculos necesarios para hacer una disolución intermedia y discute breve y razonadamente si esta dilución sería necesaria.

Datos: Pm de atazanavir sulfatado ($\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) = $802,9 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) 28.48 mg b) 0.05 μL c) si sería necesario

Pm ($\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) = 802.9 g mol^{-1}

Pm ($\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_7$) = $704.86 \text{ g mol}^{-1}$



a)

Utilizando el factor gravimétrico, 1000 ppm de atazanavir equivalen a los siguientes mg de la sal sulfatada:

$$\text{mg atazanavir} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{mg atazanavir} * \text{pm atazanavir} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pm atazanavir}$$

$$\text{mg atazanavir} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 1000 * 802.9 / 704.86 = 1139.09 \text{ mg}$$

En un litro se deben pesar 1139.09 mg, en 25 mL, 40 veces menos:

$$1139.09 * 25 / 1000 = 28.48 \text{ mg}$$

b)

$$V_A \times C_A = V_B \times C_B$$

$$1000 \text{ ppm} \times V_A (\text{mL}) = 5 \times 10^{-3} \text{ ppm} \times 10 (\text{mL})$$

$V_A = 5 \times 10^{-5} \text{ mL} = 0.05 \mu\text{L} = 50 \text{ nL}$. Se debe preparar una disolución intermedia dado el pequeño volumen obtenido, que es difícil medir.

7.- En la determinación de una especie X por un método instrumental en el que la señal analítica se define como $P = kC_x$, se obtuvieron los siguientes datos de calibración:

Concentración de X, ppm	0	2	6	10	14	18
Señal analítica, P	0,031	0,173	0,422	0,702	0,956	1,248

- Representa y calcula la ecuación de la curva de calibrado.
- Calcular la concentración molar de X en una muestra, si al medir la intensidad de la señal analítica se obtiene un valor de $P = 0,532$.
- Sabiendo que la desviación estándar absoluta del blanco es $s_b = 0.0079$, calcula el límite de detección y de cuantificación del compuesto X usando éste método instrumental.
- Define la sensibilidad del calibrado y calcula la sensibilidad analítica del método propuesto.

Dato: $P_m(X) = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$

Solución: a) $y = 0,0670x + 0.03001$; b) $3.615 \times 10^{-5} \text{ M}$; c) $LOD = 0.353$ y $LOQ = 1.180$; d) 0.067 y 0.143

a) Dado que la relación entre la señal analítica y la concentración es, presumiblemente, proporcional, debemos ajustar los datos a una recta $y = a + bx$ y comprobar que la ordenada en el origen no difiere significativamente de cero a un nivel de confianza que, analíticamente, se establece en el 95% (significación 0.05)

Ajustando por mínimos cuadrados tenemos:

$$y = 3.00 \cdot 10^{-2} + 6.704 \cdot 10^{-2} x$$

$$r^2 = 0.9996$$

$$s_{yx} = 1.09 \cdot 10^{-2}$$

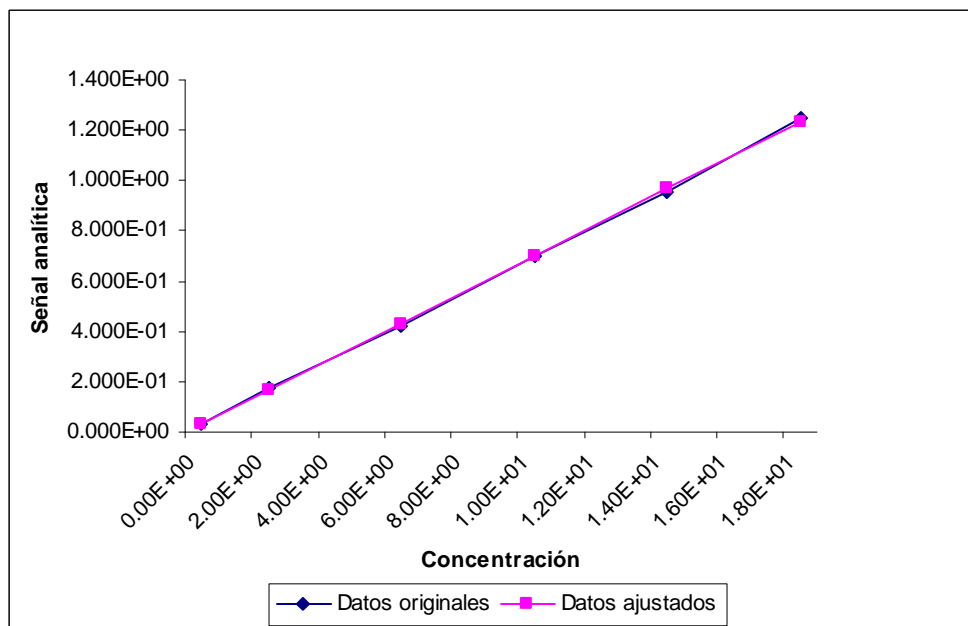
$$s_b = 7.0 \cdot 10^{-4}$$

$$s_a = 7.3 \cdot 10^{-3}$$

$$t(a=0) = 4.105$$

$$t_{teórico}(95\%, 4) = 2.132$$

Atendiendo a los valores del estadístico t , la ordenada en el origen no resulta despreciable a un nivel de confianza del 95% (significación 0.05). Por tanto, tendremos en cuenta el valor de la ordenada en el origen a la hora de calcular la concentración del analito X en la muestra problema. Para que fuese despreciable, tendríamos que elevar el nivel de confianza hasta el 99.5%, donde $t = 4.604$.



b) Si la señal analítica asciende a 0.532, la concentración resulta, por regresión inversa, sustituyendo en la ecuación de la recta, $x = 7.488$ ppm.

y =?	5.320E-01
replicados y=?	1.000E+00
x=	7.488E+00
Sx=	1.754E-01
der %=	2.343E+00

c) LOD y LOQ

$$LOD = \frac{3s_B}{b} = \frac{3 * 7.9x10^{-3}}{6.704x10^{-2}} = 0.36 \text{ ppm}$$

$$LOQ = \frac{10s_B}{b} = \frac{10 * 7.9x10^{-3}}{6.704x10^{-2}} = 1.2 \text{ ppm}$$

d) Sensibilidad del calibrado y sensibilidad analítica:

La sensibilidad del calibrado es el valor de la pendiente = $6.704x10^{-2}$

La sensibilidad analítica, γ , se define como el valor de la pendiente entre la desviación estándar de las medidas:

$$\gamma = \frac{b}{S_s} = \frac{b}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}} = \frac{6.704x10^{-2}}{4.7x10^{-1}} = 1.4x10^{-1}$$

8.- Se llevó a cabo la determinación de un metal M en vinos mediante una técnica óptica (absorción atómica). Para ello, en cinco matraces aforados de 50 mL se pusieron 10 mL de vino y se le añadieron a cada uno de ellos 0, 5, 10, 15 y 20 mL de una disolución patrón de M conteniendo una concentración de 10 mg L⁻¹ de dicho metal. Seguidamente, los matraces se enrasaron con agua desionizada y se midió la absorbancia de cada una de ellas obteniendo los siguientes valores: 0.040, 0.062, 0.081, 0.102, 0.135. Realiza un esquema del experimento propuesto y explica brevemente que tipo de método de calibración se ha usado para la determinación del M. Finalmente calcula la ecuación de la recta de regresión y obtén la concentración del M en el vino (mg L⁻¹).

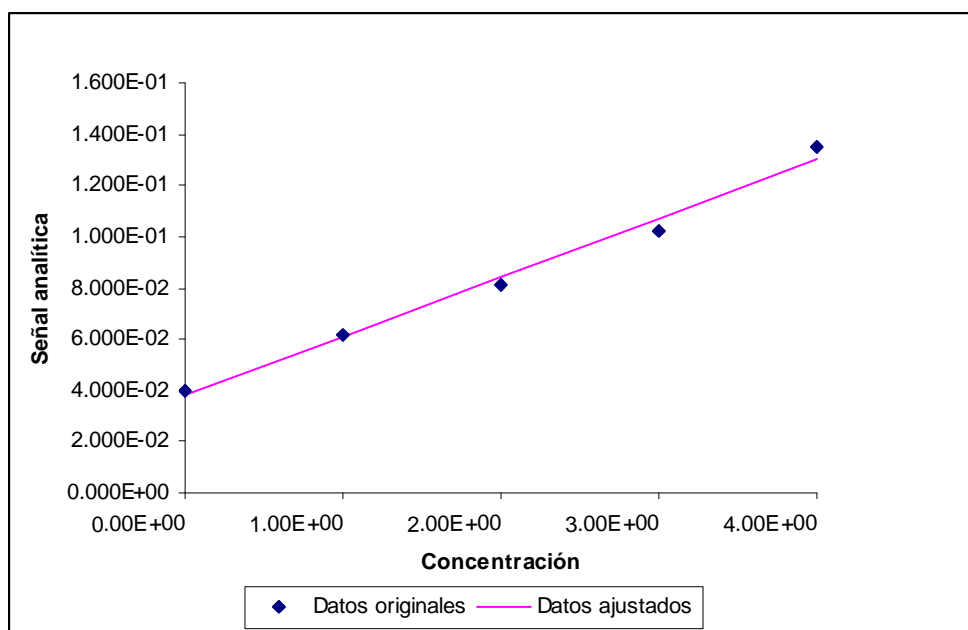
Solución: 8.26 mg L⁻¹ de M

El vino contiene M, los matraces de calibrado además de vino contienen concentraciones crecientes de M patrón. Se trata del método de la adición estándar. Con este método, tendremos el valor de la concentración haciendo y = 0 y estimando x. Para la concentración cambiamos de signo el valor de x obtenido.

Se construye la siguiente tabla:

Muestra	mL vino	mL M 10 ppm	[M] disolución de medida, ppm	Absorbancia
1	10	0	0	0.040
2	10	5	1	0.062
3	10	10	2	0.081
4	10	15	3	0.102
5	10	20	4	0.135

A título de ejemplo, la muestra 2 es de concentración 5 mL x 10 ppm = 50 mL x [M]
 $x = 5 \times 10 / 50 = 1$ ppm.



$$y = 3.80 \cdot 10^{-2} + 2.30 \cdot 10^{-2}x$$

$$r^2 = 0.9880$$

$$\begin{aligned} \text{syx} &= 4.619\text{E-}03 \\ \text{sb} &= 1.461\text{E-}03 \\ \text{sa} &= 3.578\text{E-}03 \end{aligned}$$

Para $y = 0$; $[M] = 1.65$ ppm ($s_x = 0.32$, para 1 replicado). Observamos que la imprecisión es muy elevada.

En el vino, la concentración de M es mayor, ya que éste se ha diluido 5 veces (50/10) para obtener la disolución de medida, por tanto:

$$[M]_{\text{vino}} = 5 \cdot 1.65 = 8.3 \text{ ppm}$$

Recordatorio:

El principal inconveniente de este método es que se trata de un método de extrapolación, que es menos preciso que los de interpolación. El resultado se obtienen en una zona de la gráfica donde no hay puntos experimentales, por lo que cualquier variación de la pendiente de la recta por errores indeterminados se traduce en una variación apreciable en el resultado (el método puede ser inexacto, además de impreciso). En ambos sentidos influye el tamaño de la adición, pues hay que procurar que el tramo incierto no sea demasiado grande. Por otra parte, el método de la adición estándar puede ser difícil de automatizar, y suele necesitar cantidades mayores de muestra que cuando se utilizan otros métodos.

9.- Un acero de alto grado se analizó para ver su contenido en Mn, usando para su determinación Fe como estándar interno. Se preparó una muestra estándar que contenía Fe y 5 mg L^{-1} de Mn cuya lectura de intensidades absolutas fueron 8.0 (2933 A) y 10.2 (2932 A) respectivamente. Una muestra desconocida de acero se trató de la misma forma, es decir, se le añadió la misma concentración de Fe y se midieron las intensidades absolutas a las longitudes de onda correspondientes para cada metal obteniéndose valores de 8.2 y 12.5 para Fe y Mn respectivamente. Explica brevemente en qué consiste el método de calibración usando patrón interno y calcula la concentración de Mn en la muestra de acero desconocida.

Solución: 5.98 mg L^{-1} de Mn

En el método del patrón interno, se corrige la medida del analito respecto al patrón interno para así corregir las variaciones instrumentales. De tal manera que la variación sufrida por el analito es igualmente sufrida por el patrón interno, quedando anulada tal variación en la relación de señales.

Por tanto:

El patrón de 5 ppm de Mn da una relación de señales = $10.2/8 = 1.275$

La muestra cuya concentración de Mn queremos estimar = $12.5/8.2 = 1.524$

La concentración de Mn en la muestra de acero = $1.524 * 5/1.275 = 5.98 \text{ ppm}$

El patrón interno sirve además para corregir tiempos de retención en cromatografía, etc.

Recordatorio:

El patrón interno es una sustancia que se añade a todas las muestras y estándares en cantidad conocida y a la vez en cantidad suficiente para poder ser determinado sin problemas. Su adición no debe causar ningún tipo de interferencia en el análisis, y debe proporcionar una señal analítica similar al analito en el análisis pero distinguible del mismo. Por supuesto, no debe estar presente en la matriz en estudio.

Se utiliza cuando el analista está interesado en la concentración de uno o algunos de los componentes y el método de análisis está sujeto tanto errores sistemáticos como aleatorios.

El método se basa en que cuando las señales del analito y el patrón interno responde proporcionalmente a las fluctuaciones del método y del instrumento empleado, entonces la razón de estas señales es independiente de tales fluctuaciones.

La principal ventaja es que con él se eliminan los problemas de fluctuación instrumental, minimizándose los errores instrumentales, ya que tanto el analito como el patrón interno experimentan las mismas variaciones.