

FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 4ª RELACIÓN DE PROBLEMAS.

1.- Para determinar el contenido en plomo en una muestra de leche contaminada, se toma 1.0 mL de la leche y se diluye a un volumen final de 5.0 mL, se realiza la medida por espectroscopia de absorción atómica y se obtiene una señal de absorbancia de 0.293 a 283.3 nm. Una segunda muestra de leche de 1.0 mL es fortificada con 1.00 μ L de un estándar de plomo de 1860 ppb y diluido posteriormente a un volumen final de 5.0 mL. Se realiza la medida de esta nueva muestra y se obtiene una señal de absorbancia de 0.436 a la misma longitud de onda. Determinar la concentración de plomo en la muestra original de leche.

Solución: 3.81 ppb

2.- Para la determinación de cobre en cervezas mediante espectroscopia de absorción atómica, se utiliza el método de adiciones estándar. Para ello, se toma una muestra de cerveza desgasificada y se preparan 5 estándares por adición sucesiva de diversas cantidades de cobre sobre un volumen final de 25 mL de cerveza, de forma que se tienen las siguientes disoluciones:

Muestras	Absorbancia
Muestra	0.0070
Muestra + 0.2 ppm Cu	0.0177
Muestra + 0.4 ppm Cu	0.0275
Muestra + 0.6 ppm Cu	0.0376
Muestra + 0.8 ppm Cu	0.0481

Considerando las señales de absorbancia obtenidas por absorción atómica, calcular la concentración de cobre en la muestra de cerveza.

Solución: 0.14 ppm

3.- Para la determinación de NO_3^- en una muestra de H_2O utilizando un método indirecto por A.A. se siguió el siguiente procedimiento: se toman 5.0 mL de muestra, se añade exceso de Cu(I) , se ajusta el pH a 4.8 con HAcO/AcO^- y se lleva a 10 mL con H_2O destilada en un embudo de separación. Se añaden a continuación 10.0 mL de una solución de neocuprina (2,9 dimetil-1,10 fenantrolina en metilisobutilcetona). Se realiza el proceso de extracción y se mide el extracto orgánico a 324.7 nm (λ característica del Cu asociado a los iones nitrato en el complejo de asociación $\text{Cu(I)}(\text{neocuprina})_2^+ // \text{NO}_3^-$), resultando una $A = 0.175$.

Teniendo en cuenta que la ley de Beer se cumple en el intervalo $1 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-5}$ M en NO_3^- en la fase acuosa y los valores de absorbancia obtenidos en la siguiente tabla, calcular la concentración de NO_3^- en la muestra en mg/100 mL y en ppm.

$[\text{NO}_3^-]$ (M)	Absorbancia
1.0×10^{-5}	0.050
2.0×10^{-5}	0.100
4.0×10^{-5}	0.200
6.0×10^{-5}	0.300

Dato: $\text{Pm}(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g/mol}$.

Solución: 0.434 mg/100 mL ; 4.34 ppm

4.- Se ha determinado el Co en una muestra acuosa pipeteando 10.0 mL de la solución problema en varios matraces aforados de 50 mL. A cada uno de ellos se agregaron volúmenes diferentes de una solución patrón que contenía 6.23 ppm de Co y se enrasaron las disoluciones. Calcular la concentración de Co en la muestra a partir de los siguientes datos:

Muestra	V (mL) Muestra	V (mL) Patrón	Absorbancia
Blanco	0.0	0.0	0.042
1	10.0	0.0	0.201
2	10.0	10.0	0.292
3	10.0	20.0	0.378
4	10.0	30.0	0.467
5	10.0	40.0	0.554

Solución: 11.3 mg/L

5.- Un método para la cuantificación de plomo en pescados utiliza el cobre como estándar interno. Un estándar contiene 1.75 ppb de plomo y 2.54 ppb de cobre, dando lugar a una relación de señales de 2.69. Se toma una muestra de pescado y se fortifica con la misma concentración de cobre (2.54 ppb), dando una relación de señales de 1.98. Calcular la concentración de plomo en la muestra de pescado.

Solución: 1.29 ppb

6.- Un analista industrial desea comparar el método del estándar interno con el método de la adición estándar para el análisis de K. Previamente decidió usar Li como elemento de referencia en el método del estándar interno. A partir de los datos que se especifican a continuación calcular las concentraciones de K por ambos métodos.

a) Estándar interno a partir de los datos que se presentan en la siguiente tabla:

K (ppm)	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	Problema
I_K	10.0	15.3	22.2	35.4	56.4	77.5	38.0
I_{Li}	10.0	10.5	9.5	10.0	11.0	10.0	10.5

b) Adición estándar: Se preparan muestras estándar conteniendo 0, 1, 2, 5, 10, 20 y 50 ppm de K. Se mezcla una alícuota de 10 mL de cada una de las disoluciones anteriores con 10 mL del problema y se obtienen las siguientes intensidades: 18.0, 19.5, 21.0, 25.5, 33.0, 48.0, 93.0.

Solución: 15.31 ppm; 6 ppm

1.- Para determinar el contenido en plomo en una muestra de leche contaminada, se toma 1.0 mL de la leche y se diluye a un volumen final de 5.0 mL, se realiza la medida por espectroscopia de absorción atómica y se obtiene una señal de absorbancia de 0.293 a 283.3 nm. Una segunda muestra de leche de 1.0 mL es fortificada con 1.00 μ L de un estándar de plomo de 1860 ppb y diluido posteriormente a un volumen final de 5.0 mL. Se realiza la medida de esta nueva muestra y se obtiene una señal de absorbancia de 0.436 a la misma longitud de onda. Determinar la concentración de plomo en la muestra original de leche.

Solución: 3.81 ppb

Se trata de un caso de fortificación de muestra problema, similar a la adición estándar pero utilizando solo un patrón de calibrado.

Se puede establecer la siguiente proporcionalidad, en ppb, para las disoluciones de medida:

$$\frac{C_{pb} + \frac{1 \times 10^{-3} * 1860}{5}}{C_{pb}} = \frac{0.436}{0.293} \quad \therefore C_{pb} = 0.7623 \text{ ppb}$$

Como la leche está 5 veces diluida (1 mL leche a un volumen de 5 mL en la disolución de medida):

C_{pb} en la leche contaminada = $5 \times C_{pb}$ en la disolución de medida = 3.81 ppb.

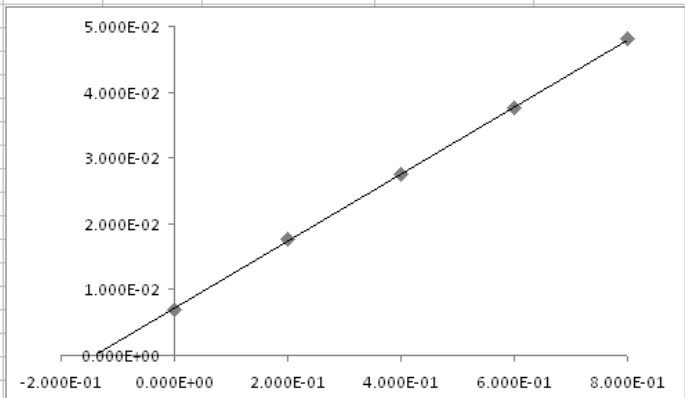
2.- Para la determinación de cobre en cervezas mediante espectroscopia de absorción atómica, se utiliza el método de adiciones estándar. Para ello, se toma una muestra de cerveza desgasificada y se preparan 5 estándares por adición sucesiva de diversas cantidades de cobre sobre un volumen final de 25 mL de cerveza, de forma que se tienen las siguientes disoluciones:

Muestras	Absorbancia
Muestra	0.0070
Muestra + 0.2 ppm Cu	0.0177
Muestra + 0.4 ppm Cu	0.0275
Muestra + 0.6 ppm Cu	0.0376
Muestra + 0.8 ppm Cu	0.0481

Considerando las señales de absorbancia obtenidas por absorción atómica, calcular la concentración de cobre en la muestra de cerveza.

Solución: 0.14 ppm

REGRESION LINEAL POR MÍNIMOS CUADRADOS									
	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$	$(x_i - x_m)^2$	$y_i \text{ cal}$	$(y_i - y_{\text{cal}})^2$ residuales	$(y_i - y_{\text{media}})^2$	$(y_{\text{cal}} - y_{\text{media}})^2$
	0.000E+00	7.000E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.600E-01	7.160E-03	2.560E-08	4.235E-04	4.170E-04
	2.000E-01	1.770E-02	4.000E-02	3.540E-03	4.000E-02	1.737E-02	1.089E-07	9.761E-05	1.042E-04
	4.000E-01	2.750E-02	1.600E-01	1.100E-02	0.000E+00	2.758E-02	6.400E-09	6.400E-09	0.000E+00
	6.000E-01	3.760E-02	3.600E-01	2.256E-02	4.000E-02	3.779E-02	3.610E-08	1.004E-04	1.042E-04
	8.000E-01	4.810E-02	6.400E-01	3.848E-02	1.600E-01	4.800E-02	1.000E-08	4.211E-04	4.170E-04
n datos	5.000E+00								
Sum	2.000E+00	1.379E-01	1.200E+00	7.558E-02	4.000E-01		1.870E-07	1.043E-03	1.042E-03
media	4.000E-01	2.758E-02							
estimación de x									
b=	5.105E-02								
a=	7.160E-03								
r2=	9.998E-01								
replicados y= 1.000E+00									
syx =	2.497E-04								
sb =	3.948E-04								
sa =	1.934E-04								
t(a=0)	3.702E+01								
syx=	6.794E-03								
tya(a=0)	1.054E+00								
replicados y= 3.000E+00									
sx=	5.496E-03								
der %=	-3.919E+00								



El resultado es 0.14 ppm

3.- Para la determinación de NO_3^- en una muestra de H_2O utilizando un método indirecto por A.A. se siguió el siguiente procedimiento: se toman 5.0 mL de muestra, se añade exceso de Cu(I) , se ajusta el pH a 4.8 con HAcO/AcO^- y se lleva a 10 mL con H_2O destilada en un embudo de separación. Se añaden a continuación 10.0 mL de una solución de neocuprina (2,9 dimetil-1,10 fenantrolina en metilisobutilcetona). Se realiza el proceso de extracción y se mide el extracto orgánico a 324.7 nm (λ característica del Cu asociado a los iones nitrato en el complejo de asociación $\text{Cu(I)}(\text{neocuprina})_2^+ // \text{NO}_3^-$), resultando una $A = 0.175$.

Teniendo en cuenta que la ley de Beer se cumple en el intervalo $1 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-5}$ M en NO_3^- en la fase acuosa y los valores de absorbancia obtenidos en la siguiente tabla, calcular la concentración de NO_3^- en la muestra en mg/100 mL y en ppm.

$[\text{NO}_3^-]$ (M)	Absorbancia
1.0×10^{-5}	0.050
2.0×10^{-5}	0.100
4.0×10^{-5}	0.200
6.0×10^{-5}	0.300

Dato: $P_m(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g/mol}$.

Solución: **0.434 mg/100 mL ; 4.34 ppm**

Se trata de un método indirecto para la determinación de NO_3^- en agua por absorción atómica. Se mide Cu(I) extraído en fase orgánica en forma de complejo con neocuprina. En la complejo, se tiene una estequiometría de 1 de Cu por 1 de NO_3^- .

Los datos de la tabla muestran proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración de NO_3^- . De tal manera que la constante de proporcionalidad es 5×10^3 (lo que aumenta la absorbancia por unidad de concentración)

$$A = K \times C; K = A/C = 0.05/1 \times 10^{-5} = 5 \times 10^3.$$

Como A de la disolución de medida es 0.175, $C = A/K = 0.175/5 \times 10^3 = 3.5 \times 10^{-5}$ M

La muestra está el doble concentrada, ya que se parten de 5 mL de muestra y se llevan a 10 mL de extracto orgánico.

$$C_{\text{NO}_3^-} \text{ en la muestra} = 2 \times C_{\text{NO}_3^-} \text{ en la disolución de medida} = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para pasar a ppm se multiplica por el peso molecular (de mol a g) y por 1000 (de g a mg):

$$\text{ppm de } \text{NO}_3^- \text{ en la muestra} = 7 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)} \times 62 \text{ (g/mol)} \times 10^3 \text{ (mg/g)} = 4.34 \text{ ppm}$$

Los mg que contienen los 100 mL es diez veces menos los mg contenidos en un litro, es decir, diez veces menos la concentración expresada en ppm: 0.434 mg/100 mL.

5.- Un método para la cuantificación de plomo en pescados utiliza el cobre como estándar interno. Un estándar contiene 1.75 ppb de plomo y 2.54 ppb de cobre, dando lugar a una relación de señales de 2.69. Se toma una muestra de pescado y se fortifica con la misma concentración de cobre (2.54 ppb), dando una relación de señales de 1.98. Calcular la concentración de plomo en la muestra de pescado.

Solución: 1.29 ppb

En el método del patrón interno, la concentración de analito es proporcional a la relación de señales respecto al patrón interno, siempre que sea la misma concentración de patrón interno.

Patrón de 1.75 ppm de Pb da una relación de absorbancias de 2.69

Muestra de concentración desconocida de Pb da una relación de absorbancias de 1.98

Luego $[\text{Pb}]_{\text{pescados}} = 1.98 * 1.75/2.69 = 1.29 \text{ ppb}$

