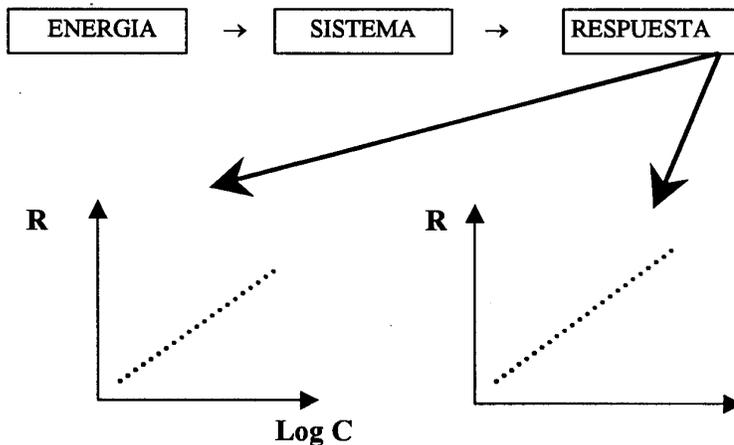


**QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL**  
**EJERCICIO DE REPASO: Manejo de datos.**  
**Dr. Alejandro Baeza**

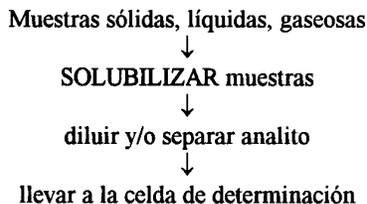
**EJERCICIO DE REPASO**

*Planteamiento del sistema en estudio*

Los métodos del análisis fisicoquímico se fundamentan en la interacción energía – materia – respuesta, R. Las condiciones operatorias se ajustan para que dicha respuesta sea directamente proporcional al logaritmo de concentración y en su gran mayoría directamente proporcionales a la concentración:



Por otro lado se encuentran los métodos de preparación de las muestras previos a la aplicación de la energía elegida.



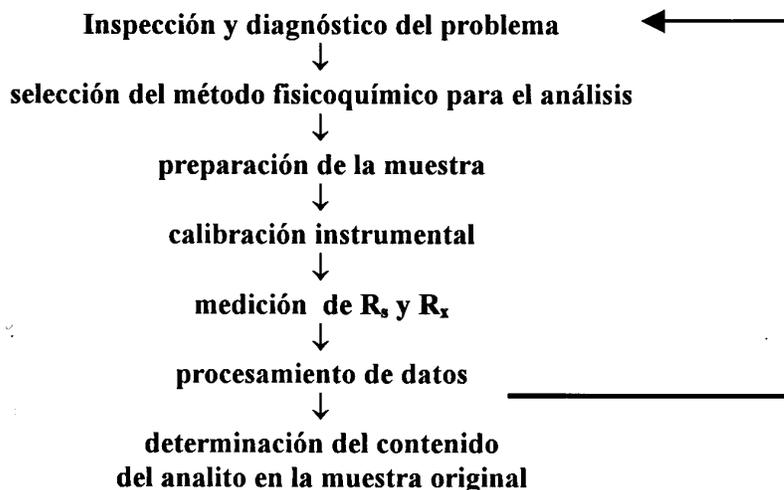
La concentración del analito en la *solución de análisis* se determina comparando la respuesta del método fisicoquímico de un estándar de alta pureza. Esta comparación se realiza por varios métodos:

- A) Se preparan disoluciones estándar de concentración creciente y se mide la respuesta para obtener la *curva de calibración*,  $R_x = f(C_x)$ ; se mide la respuesta de la disolución del analito de concentración  $C_x$  y se efectúa una posterior *interpolación* de la respuesta de la muestra  $R_x$  en la curva de calibración.
- B) se mide la respuesta de la muestra  $R_x$ ; se añade a la muestra un estándar de concentración conocida; se mide la respuesta de la mezcla,  $R_{s+x}$ .
- C) se preparan estándares de concentración conocida en presencia de una cantidad fija de muestra de analito,  $nC_s + C_x$ ; se mide la respuesta de las mezclas y se *extrapola* a la abscisa al origen para obtener el valor de  $-C_x$ .

Finalmente de las medidas de respuesta instrumental se deduce el contenido de analito *en la muestra original* (procesamiento de datos).

La secuencia de etapas del análisis fisicoquímico se muestra a continuación:

\*ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA



En este documento se proponen ejemplos para ejercitarse en la etapa de procesamiento de datos para diferentes métodos fisicoquímicos de análisis. El principio de la determinación es motivo de estudio del curso regular de Química Analítica Instrumental I. Por simplicidad se sustituyen los valores de potencial, absorción de luz, corriente de electrólisis, etc. por respuesta del método R.

### Problemas

- 1.0<sup>(1)</sup> Un electrodo selectivo de perclorato sumergido en 50.0 mL de una disolución problema de perclorato dio un potencial de 358.7 mV frente a un electrodo de referencia de calomel saturado, ECS. Al añadirle 1.00 mL de perclorato de sodio 0.050 M, el potencial varió 346.1 mV. Si la relación entre la respuesta *en voltios* y la concentración es:  $R = K + 0.06V \log C$ , encontrar la concentración de anión perclorato en la muestra original.
- 2.0<sup>(2)</sup> Un electrodo selectivo para iones fluoruro se utiliza para analizar el contenido de fluoruro en agua potable. El nivel permitido de fluoruro en agua es de  $1.00 \pm 0.1$  ppm. Diariamente se analizan tres estándares y seis muestras periódicas. En un día de primavera, se obtuvieron los siguientes resultados:

disolución	R (mV)
0.1 mM	40.5
0.5 mM	60.2
1.0 mM	100.0
muestra 1	57.6
muestra 2	61.0
muestra 3	60.7
muestra 4	59.3
muestra 5	59.6
muestra 6	59.4

\*ELECTROQUÍMICA\*  
\*ANALÍTICA\*

3E 17 SEP 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

- a) Efectuar la gráfica de la curva de calibración,  $R = f(\log C)$ , y proponer una ecuación por regresión lineal.
- b) Determinar el contenido en ppm de fluoruro en las muestras
- c) ¿Está el promedio del día dentro del tramo establecido en la planta de tratamiento de aguas?

- 3.0<sup>(2)</sup> Se determina polarográficamente el contenido de Cu(II), Pb(II) y Cd(II). Una muestra en la celda de análisis presente sendos picos cuya altura es proporcional a la concentración. A la muestra se le adicionan alícuotas de una disolución que contiene a los tres cationes estándar. Se determina la respuesta del equipo de tres mezclas de muestra con estándares. En la siguiente tabla se muestran la respuesta del equipo para cada catión y la concentración final en la celda de análisis de los estándares adicionados:

Muestra	R (Cu) 1.5	R (Pb) 1.3	R(Cd) 0.3
Muestra +			
Cu 0.05 ppm	1.9		
Cu 0.10 ppm	2.5		
Cu 0.20 ppm	3.3		
Pb 0.05 ppm		2.4	
Pb 0.10 ppm		3.5	
Pb 0.20 ppm		4.9	
Cd 0.05 ppm			0.4
Cd 0.10 ppm			0.6
Cd 0.20 ppm			0.8

- a) Elaborar los gráficos  $R=f(\text{Conc estándar})$  para cada catión .  
 b) Determinar por extrapolación la concentración de cada catión en la celda de análisis.
- 4.0<sup>(3)</sup> Los monómeros de metacrilato de metilo pueden determinarse en los polímeros porque los dobles enlaces, que son activados por los grupos electronegativos o por conjugación, son reducibles polarográficamente. Se disolvieron 0.5 g de una muestra de polímero en 25 mL de una mezcla alcohol-benceno y con esta solución se obtuvo una respuesta, R, de 3.1 unidades de corriente eléctrica. Se agregaron 5 mL de una solución 0.4 mM de metacrilato de metilo y la respuesta subió a 5.5. Calcúlese el porcentaje de monómero en el polímero.
- 5.0<sup>(4)</sup> La concentración de plata en una muestra de desechos fotográficos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con el método de adiciones estándar. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Plata adicionada, $\mu\text{g por mL}$	0	5	10	15	20	25	30
Respuesta del equipo	0.32	0.41	0.52	0.60	0.70	0.77	0.89

- a) Determinar la concentración de la plata en la muestra de análisis.

### Bibliografía

- (1) D:C: Harris. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Ed. Ed. RevertéSA. 2001
- (2) K.A. Rubinson, J:F: Rubinson. "Análisis Instrumental » Prentice Hall. 2000
- (3) C.E.Meloan, R :W : Kiser. "Problemas y Experimentos en Análisis –Instrumental" Ed. Reverté. 1973.
- (4) J.C. Miller, J.N. Miller. « Estadística para Química Analítica" Addison. Wesley Iberoamericana. 1993

