

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

1.1 LA SEGURIDAD EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA por Alain Queré

La seguridad debe ser la primera preocupación del experimentador en el laboratorio.

El laboratorio es un área de aprendizaje del trabajo práctico profesional donde no deben subestimarse los riesgos que existen cuando se manipulan materiales, equipos, reactivos y sustancias químicas aunque parezcan sencillos, inocuos y hasta familiares. Por lo tanto, en el laboratorio, no es aceptable una conducta irresponsable.

Para reducir riesgos a la salud o a la integridad corporal, deben observarse reglas de seguridad, a menudo sencillas, en cualquier actividad que desarrollemos y, en particular, cuando realizamos trabajo práctico en el laboratorio. A menudo se dice que **los accidentes no ocurren por sí solos, ¡son provocados!**. Las causas son generalmente por ignorancia, por cansancio, por descuidos, por uso de equipos defectuosos, por voluntad propia de tomar riesgos o aún por realizar bromas sin evaluar las consecuencias de las mismas.

Para minimizar riesgos, y prevenir accidentes es preciso conocer sus causas y estar siempre alertas para reconocer situaciones de riesgo susceptibles de desencadenar accidentes que pueden no sólo afectarnos sino también a los demás con los que trabajamos. La observación de *Buenas Prácticas de Laboratorio* reduce la incidencia de riesgos o de prácticas riesgosas en el trabajo experimental.

Existen tres causas fundamentales de accidentes en los laboratorios:

- Fuego
- Contacto de sustancias químicas con la ropa o el cuerpo,
- Cortadas.

El riesgo por fuego se incrementa cuando se manipulan sustancias inflamables en la cercanía de llamas o chispas.

Deben evitarse posibles intoxicaciones por ingestión, inhalación o contacto de la epidermis o de las mucosas (especialmente la de los ojos) con cualquier sustancia química por inocua que parezca.

No deben subestimarse los riesgos de sufrir cortaduras cuando se manipula material de vidrio. El material de vidrio en general y sobre todo el sometido a frecuentes calentamientos como los vasos de precipitado y los vasos erlenmeyer, pueden romperse con sorprendente facilidad cuando se someten a esfuerzos de presión, de torsión o a pequeños golpes. En el caso de ser necesario ejercer esfuerzos sobre material de vidrio, éste debe envolverse previamente en un trapo grueso.

El material de vidrio rayado o que presenta desportilladuras debe descartarse antes de que se quiebre. Los pedazos de vidrio roto, particularmente los de pequeño tamaño, nunca deben recogerse con las manos: debe usarse cepillo y recogedor y una aspiradora.

No debe utilizarse material de trabajo visiblemente defectuoso. Debe informarse al profesor responsable del grupo de las roturas de material o desperfectos detectados durante la operación de materiales y equipos.

Para prevenir los accidentes o minimizar los efectos de situaciones peligrosas, es preciso observar las reglas mínimas de conducta en el laboratorio que se mencionan a continuación:

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Equipo de protección obligatorio:

En el laboratorio de química analítica es necesario llevar una bata de algodón de talla apropiada, con mangas largas y correctamente abotonada, durante todo el tiempo que se trabaje en el laboratorio. Deberá utilizarse calzado cerrado.

La protección de los ojos debe ser una preocupación constante de los alumnos.

Para evitar el contacto accidental de sustancias químicas o de cualquier tipo de partícula, es necesario llevar lentes de seguridad que proporcionen una protección de los ojos no sólo de frente sino también lateralmente. El uso de lentes correctivos no exenta de la necesidad de llevar lentes de protección a menos de que el armazón de aquellos esté provisto de protecciones laterales.

Un buen principio para reducir riesgos y aún limitar causas de error en el trabajo es ***mantener siempre el área de trabajo limpia y ordenada***; ubicar los frascos y recipientes alejados de los bordes de la mesa de trabajo. Evitar los movimientos bruscos durante las manipulaciones. Mantener los pasillos entre mesas de trabajo despejados y trasladarse de un punto a otro sin correr.

Otro buen principio es ***llegar al laboratorio sabiendo lo que se tiene que hacer*** y conocer de antemano las principales propiedades físicas, químicas y toxicológicas de los reactivos químicos con los que se debe trabajar. En particular: su punto de fusión, de ebullición y la solubilidad. Esta información suele encontrarse en los manuales de química como el *Handbook of Physics and Chemistry* editado por la Chemical Rubber Company o el *Lange's Handbook of Chemistry* editado por MacGraw-Hill.

Para reducir el riesgo de ingestión o inhalación accidental de sustancias químicas, nunca deben tomarse alimentos ni tampoco se debe fumar en el laboratorio. Si se sale a tomar alimentos, no debe conservarse la bata puesta. No deben probarse sustancias químicas o disoluciones ni tampoco inhalarse vapores, sobre todo si no se tiene información sobre la sustancia considerada.

Es necesario limpiar inmediatamente cualquier sustancia tirada o líquido derramado. Los ácidos o álcalis concentrados derramados deben neutralizarse (con bicarbonato de sodio) antes de limpiar el área afectada. Para efectuar la limpieza, las manos deben protegerse con guantes de hule para uso rudo.

Las transferencias de líquidos que emiten vapores tóxicos o corrosivos como las disoluciones concentradas de ácido clorhídrico o nítrico, o las de amoníaco, deben efectuarse bajo la campana después de asegurarse de que el tiro de la misma es satisfactorio.

Las reacciones que desprenden vapores o que involucran disolventes volátiles, inflamables o tóxicos deben también realizarse bajo campana con tiro satisfactorio.

La transferencia de volúmenes precisos de disoluciones debe efectuarse con pipetas volumétricas provistas de una pera de succión o de una "propipeta". Nunca debe pipetarse por aspiración directa con la boca.

Las diluciones de los ácidos concentrados siempre deben efectuarse añadiendo la disolución concentrada al agua, nunca a la inversa.

Las disoluciones que se preparan, siempre deben etiquetarse correctamente, en el momento de su preparación.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Antes de utilizar disolventes inflamables, es preciso verificar que no se encuentran mecheros encendidos en la cercanía.

Debe tenerse conocimiento de la ubicación de las llaves maestras de los suministros de gas, electricidad y agua del laboratorio. También debe tenerse conocimiento de la ubicación de los extinguidores y demás equipos de seguridad así como de su correcta utilización.

En el caso de que alguna sustancia química entre en contacto con la piel (manos, cara, y sobre todo con los ojos), debe lavarse la zona afectada con abundante agua durante 15 minutos por lo menos.

Cualquier incidente o accidente, por menor que parezca, debe informarse inmediatamente al profesor encargado del grupo. Es responsabilidad del profesor controlar que se cumplan las reglas de seguridad . Los alumnos que no desean respetar las reglas no podrán seguir el programa de prácticas.

Antes de retirarse del laboratorio, debe dejarse el área de trabajo limpia y lavarse las manos.

BIBLIOGRAFÍA

- G.J. Shugar, R.A. Shugar, L. Bauman and R. Shugar Bauman, "Chemical Technicians Ready Reference Handbook". MacGraw-Hill, 1981.
- M.D. Hawkins, "Technician Safety and Laboratory Practice". Cassell London, 1980.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

1.2 PROTECCIÓN AL AMBIENTE por Alain Queré

Las actividades desarrolladas en el laboratorio producen generalmente desechos y residuos que se presentan a menudo en la forma de sólidos, de suspensiones o de disoluciones.

Antes de deshacerse de los residuos, se requiere informarse sobre la forma apropiada de realizar su eliminación dependiendo del grado de peligro que éstos representan para el ambiente.

La Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/1993, establece las características de los residuos peligrosos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

La norma define un residuo peligroso cuando presenta cualquiera de las siguientes características:

1.- Corrosividad	3.- Explosividad	5.- Inflamabilidad
2.- Reactividad	4.- Toxicidad al ambiente	6.- Biológico infecciosa

Sin entrar en el detalle de la norma mencionada y limitándonos en forma resumida al caso de los residuos generados en el Laboratorio de Analítica I, un residuo se considera peligroso por corrosividad cuando en estado líquido o en solución acuosa presenta un pH menor o igual a 2 o mayor o igual a 12.5.

Un residuo se considera peligroso por su reactividad cuando, bajo condiciones normales de temperatura y presión, reacciona violentamente formando gases, vapores o humos al ponerse en contacto con HCl 1.0 N o con NaOH 1.0 N, cuando la relación residuo-solución es igual a 5:1, 5:3, o 5:5.

Un residuo se considera peligroso por su toxicidad al ambiente cuando presenta niveles excesivos de diversos constituyentes tóxicos entre los que se puede mencionar los siguientes:

Arsénico	Cadmio	Mercurio	Plomo
Bario	Cromo hexavalente	Níquel	Selenio
Benceno	Clorobencenos	Cloroformo	Etilmetilcetona
Fenol	Nitrobenceno	Tetracloruro de carbono	Tolueno

Un residuo se considera tóxico por su inflamabilidad cuando contiene más de 24% de alcohol en volumen o cuando en estado líquido tiene un punto de inflamación inferior a 60°C.

Una eliminación inapropiada de residuos en el laboratorio puede exponer a todos a situaciones peligrosas.

Las disoluciones acuosas ácidas o alcalinas, de pH comprendido entre 2 y 12, pueden verse lentamente al drenaje mientras fluya abundantemente el agua de la llave para efecto de dilución. Al terminar la operación, se deja fluir el agua de la llave un tiempo adicional para arrastrar los restos de disolución presentes en las cañerías con el fin de diluir los ácidos o álcalis y reducir su efecto corrosivo.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Las disoluciones de ácidos o de bases de concentración tal que su pH resulte menor que 2 o mayor que 12, deben neutralizarse previamente con cualquiera de los siguientes reactivos aplicables, de grado técnico: cal, lejía, bicarbonato de sodio.

Los residuos que contienen metales pesados deben reunirse en un recipiente dispuesto en el laboratorio para tal efecto y debidamente identificado.

Los disolventes orgánicos insolubles con el agua que pueden ser inflamables o tóxicos no deben tirarse al drenaje: los vapores inflamables pueden acumularse en las cañerías y presentar un serio peligro de explosividad. Éstos deben colectarse en recipientes debidamente identificados y previstos para tal efecto, siguiendo las instrucciones de su profesor.

Los residuos que contienen plata deben recolectarse en otro recipiente para su reciclaje.

BIBLIOGRAFÍA

- NOM-CRP-001-ECOL/1993, Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993.
- G.J. Shugar, R.A. Shugar, L. Bauman and R. Shugar Bauman, "Chemical Technicians Ready Reference Handbook". MacGraw-Hill, 1981.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

1.3 LIBRETA O CUADERNO DE LABORATORIO

por Alain Queré

Las actividades que se desarrollan en laboratorios de química analítica se enfocan generalmente hacia objetivos que consisten en la resolución de problemas que requieren de la caracterización de una o varias propiedades de sustancias o materiales existentes o nuevos, o hacia la caracterización y/o cuantificación parcial o completa de los constituyentes de muestras muy diversas.

Para alcanzar estos objetivos, es necesario tener perfectamente delimitado el problema que se requiere resolver. Las etapas en la resolución de dicho problema involucran generalmente la realización de trabajos experimentales que implican operaciones elementales tales como observar cuidadosamente los materiales o muestras que constituyen los problemas, efectuar pruebas físicas y químicas preliminares sobre los materiales y muestras por caracterizarse, realizar pesadas, preparar disoluciones de muestras para el análisis y de reactivos químicos auxiliares de composición conocida, efectuar calibraciones de equipos, observar cuidadosamente el comportamiento de los materiales sometidos a pruebas, realizar mediciones, efectuar cálculos e interpretar los resultados obtenidos de los mismos y finalmente elaborar y entregar informes a los interesados.

La complejidad de las operaciones involucradas en la resolución de problemas analíticos implica *que el personal profesional mantenga un registro ordenado, preciso, objetivo y fidedigno* de la naturaleza de los problemas por resolver, de la planeación del trabajo por realizarse, de las operaciones experimentales realizadas, de las observaciones, de las mediciones y de los cálculos necesarios para la elaboración del informe final.

La falta en el cumplimiento del registro correcto de la totalidad del trabajo de planeación y ejecución experimental realizado no puede conducir a un informe final creíble. La gran diversidad y complejidad de las actividades profesionales realizadas a diario no pueden reposar solamente sobre la memoria de los que las realizan. Cuanto mejor esté el registro *directo* del trabajo en el momento de su realización, tanto más fácil será la elaboración del informe final y el mismo registro constituirá la prueba de lo realizado en el caso de que se requiera efectuar revisiones o cuando surjan controversias después de la entrega del informe.

En el ejercicio profesional, los trabajos que impliquen gran nivel de responsabilidad y de los que dependen costosas inversiones, pueden suscitar controversias que llevan a las partes en desacuerdo delante de los tribunales. En estos casos, la bitácora de registro del trabajo realizado por el profesional constituirá el elemento decisivo a su favor si su trabajo fue realizado y registrado correctamente, o en su contra si se detectan deficiencias en sus registros. Por lo anterior, la preparación de profesionales de las áreas científicas y técnicas incluye el aprendizaje del registro satisfactorio del trabajo experimental.

En el laboratorio de química analítica, el registro del trabajo experimental debe realizarse en cuadernos o libretas encuadernadas y foliadas (el foliado puede efectuarse manualmente). El tamaño del cuaderno debe ser mediano (formato francés o italiano de 100 páginas) para ser de manejo fácil y ser transportable en los lugares mismos donde se efectúan los registros (mesa de laboratorio, cuarto de balanzas, etc.). La primera página del cuaderno debe llevar los datos relativos al estudiante (nombre dirección y teléfono) y los relativos al laboratorio cursado (Facultad de Química UNAM, Departamento de Química Analítica, ubicación del laboratorio, nº de grupo, nombre del profesor etc.).

Cada experimento debe empezar en una nueva página con la fecha y el título del experimento. Es recomendable preparar el cuaderno con el objetivo del trabajo y las tablas

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

para el registro de los datos experimentales siguiendo el modelo que se presenta generalmente en los protocolos de cada experimento por realizar.

En el ejercicio profesional, se exige que los registros en bitácoras y libretas se hagan con tinta indeleble de forma que no se pierda legibilidad o que no exista la posibilidad de realizar alteraciones de los datos asentados. Cuando se comete un error en el registro de un dato, no se permite usar corrector ni tampoco borrarlo. Es preciso cancelar el dato con una sola línea atravesada que no impida la legibilidad original del mismo y volver a escribir al lado el dato correcto.

Debe separarse claramente cada sección del experimento con los encabezados apropiados:

- Introducción,
- Objetivo,
- Equipos y materiales,
- Precauciones y medidas de seguridad,
- Principio resumido del método,
- Lecturas de las mediciones,
- Observaciones personales durante el desarrollo del experimento,
- Cálculos y resultados,
- Acciones realizadas para la protección al ambiente.

Debe tenerse cuidado en el registro correcto de los valores numéricos de las mediciones. Cuando se efectúan lecturas con aparatos o instrumentos, debe tenerse conciencia de la precisión de lectura que depende, en su caso, de la más pequeña división de la escala de medición. De la precisión de lectura de la escala de medición depende el número de cifras significativas de una lectura. Siempre debe tenerse conciencia de los errores que pueden afectar las mediciones para evaluar la incertidumbre sobre un resultado de medición. Cuando se observa que cierto factor influye sobre una medición, ello debe anotarse en la libreta de trabajo.

Cuando el experimento involucra la observación de un fenómeno físico o químico, éste debe describirse en el momento mismo en que se produce, de manera objetiva, precisa completa y concisa en la misma libreta de trabajo. Las condiciones en las que se realiza la observación también deben anotarse, con ello puede limitarse la interferencia, *a posteriori*, de ideas subjetivas o preconcebidas en torno a la observación realizada y pueden tenerse elementos apropiados para discutir posteriormente resultados inesperados en la observaciones efectuadas.

El registro objetivo y *honesto* de las observaciones y de los resultados de las mediciones es un elemento esencial del trabajo de un *científico responsable y con ética profesional*. Poca credibilidad puede otorgarse a un "profesional" que no tiene escrúpulos para falsear ("cucharearse") resultados, bien sea para ceder a presiones, o bien para lograr ventajas personales.

El alumno deberá presentar su libreta o cuaderno de trabajo al profesor quien revisará los registros realizados en la fecha señalada y firmará en el espacio adecuado. Ello dará fe de los resultados experimentales que el alumno utilizará para preparar su informe final el cual incluirá el análisis y la discusión de los mismos resultados experimentales.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN A LA METROLOGÍA QUÍMICA

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ma. Antonia Dosal, Isabel Gómez del Río, Rebeca Sandoval, Adelina Pasos, Marcos Villanueva

Es muy frecuente que cuando se realizan por primera vez determinaciones cuantitativas se piense que una sola medición es suficiente para obtener resultados aceptables. Esta es, en general, la tónica de las prácticas escolares en los niveles de la licenciatura en las cuales en donde -a causa del poco tiempo disponible- se realizan cuando mucho determinaciones por duplicado. De esta manera es difícil identificar las fuentes de error e incertidumbre a fin de mejorar la exactitud y precisión de los resultados experimentales.

FUENTES DE INCERTIDUMBRES Y ERROR EN LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Antes de mencionar fuentes de incertidumbre y error aclararemos la diferencia entre una *equivocación* y un *error*. La equivocación es la consecuencia de una mala práctica, que puede y debe ser evitada en el trabajo experimental. Tal es el empleo **consciente** de un equipo mal calibrado o el efectuar lecturas de escalas en forma evidentemente incorrecta.

El **error**, se define como la diferencia entre un resultado individual y el **valor real** de lo que se mide (mensurando); los errores son el resultado de situaciones aleatorias o inconscientes, cuyo origen en un primer ensayo es difícil de identificar con certeza.

Los errores tienen las siguientes fuentes: el método, los reactivos, el equipo, las mediciones, las manipulaciones y las características del operador.

Es importante señalar que, para que los errores sean considerados como tales, no deben ser el resultado de la ignorancia, del descuido o la falta de probidad del operador, de la utilización de reactivos cuya pureza es dudosa o del empleo de equipo que se sabe defectuoso.

Es indispensable que la subjetividad del operador, que en muchos casos actúa en forma inconsciente, no permita el falseamiento de los resultados o el tratar de igualarlos con datos preconcebidos.

A continuación mencionaremos solamente algunos errores frecuentes en el trabajo experimental:

- a) Errores de la concentración en las disoluciones patrón (error de la normalización), debido a una contaminación o descomposición del patrón, a pérdida del disolvente por evaporación o por solutos volátiles o a falta de limpieza en los recipientes usados para medición o para
- b) Errores por temperatura, por mala calibración de equipo volumétrico o por falta de limpieza del mismo.
- c) Error en la lectura de las escalas o de los meniscos en el material volumétrico. Pérdida de volumen por goteo. Falta de la expulsión de la burbuja de aire en buretas.
- d) Salpicaduras. Descuido en el uso de agitadores.
- e) Muestreo incorrecto.
- f) Identificación incorrecta de puntos finales en titulaciones. Error por indicador. Apreciaciones incorrectas del operador de los cambios de color (problemas físicos).
- g) Volúmenes mal medidos.
- h) Estandarización incorrecta de equipos.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Los errores pueden ser sistemáticos o determinados.

Por ejemplo, un error sistemático se presenta en la normalización de disoluciones cuando se utiliza un estándar primario contaminado con una sustancia inerte. Este error sistemático es proporcional al volumen de titulante cuando se emplean masas variables de estándar primario; no obstante si se considera la concentración de la disolución sujeta a normalización el error es constante.

Otro ejemplo de error sistemático se presenta cuando una disolución patrón normalizada a 20°C, con material calibrado también a 20°C, se utiliza a temperaturas diferentes de 20°C.

Los errores sistemáticos pueden y deben ser corregidos

Los errores ocurren en la medición. La medición es uno de los procesos fundamentales en la química cuantitativa y es la operación por medio de la cual se encuentra la razón que existe entre la magnitud por medir y otra de la misma especie considerada como patrón. Medir no es contar. Al medir el resultado que se obtiene es un número "n" de veces la magnitud tomada como patrón. Este número puede ser entero o fraccionario, pero siempre estará sujeto a una serie de factores que lo harán incierto. Por el contrario, el número de unidades en el sistema sometido a la acción de contar, no tendrá incertidumbre, salvo en el caso de una estimación de números muy grandes, como en la determinación de los glóbulos rojos de la sangre.

A diferencia de los errores, la **incertidumbre** es una indeterminación inherente a la medida de la magnitud que se mide y es imposible de mejorar. Las incertidumbres no se corrigen, hay que estimarlas. Las posibles fuentes de incertidumbre son tantas que el texto se alargaría y no terminaríamos.

CONCEPTOS BÁSICOS UTILIZADOS EN METROLOGÍA

Trazabilidad, incertidumbre y precisión.

La **trazabilidad** se define como la propiedad de una medición, física o química, o del valor de un patrón, por medio de la cual estos pueden ser relacionados a referencias establecidas a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones. En el campo de medidas físicas la trazabilidad se consigue mediante el uso de patrones certificados e instrumentales calibrados que puedan relacionarse directamente con las unidades patrones del sistema internacional de medida (amperio, kilogramo, metro y segundo).

Sin embargo, en el análisis químico es difícil llegar, a través de una cadena interrumpida de comparaciones, *al mol* (unidad fundamental de materia en el sistema internacional (SI) de unidades. La alternativa en este caso consiste en trazar globalmente los resultados obtenidos en el procedimiento analítico a un valor de referencia y evaluar si los resultados obtenidos con dicho procedimiento son comparables a los de la referencia utilizada. En análisis químico, la trazabilidad pasa por las sustancias de referencia, los patrones químicos tipo primario y secundario, los estándares físicos, los pesos atómicos, etc. El concepto de trazabilidad se aplica tanto al resultado de un análisis como a una medida cualquiera, al instrumento con el que se obtiene, al método que se aplica y al laboratorio mismo. Cuando un resultado es trazable implica que ha sido obtenido en un laboratorio trazable, aplicando instrumentos trazables y un método trazable. En un método absoluto como la gravimetría la cadena de trazabilidad es corta.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

La **incertidumbre** es, junto con la trazabilidad, uno de los conceptos metrológicos fundamentales. La definición del término “incertidumbre” de una medida, adoptado en el “Vocabulario internacional de términos básicos y generales en Metrología” VIM [BIPM, 1993], es la siguiente:

“Parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los resultados de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos a una particular cantidad sujeta a medición denominada “**mensurando**”¹ Se observa que se evita el término “valor verdadero” en esta definición ya que éste no puede ser conocido. En esta definición el mensurando indica: “la propiedad sujeta a medida” por ejemplo, el contenido de vanadio en un acero o el contenido de plomo en gasolina son dos ejemplos de mensurando en análisis químicos.

El resultado de una medición es la “**mejor estimación**” del valor del **mensurando** al que contribuye la **dispersión** de todos los componentes de la **incertidumbre**, incluyendo aquellos que procedan de errores sistemáticos.

Debido al elevado número de fuentes de error presentes en un procedimiento analítico, no es fácil en este caso el cálculo de la incertidumbre; por esta razón por la cual se han propuesto diversas metodologías; una de las más aceptadas está basada en el cálculo de la incertidumbre de forma global (es decir, agrupando términos de incertidumbre cuando esto sea posible) y en la utilización de la información histórica de la que ya dispone el laboratorio, ya sea provenientes de la validación del método (estudios de precisión), de los gráficos de control o de los resultados de la participación en ejercicios interlaboratorio. En general las fuentes de incertidumbre pueden cuantificarse de tres formas diferentes.

- a) Experimentalmente en el laboratorio realizando réplicas del procedimiento
- b) Usando información obtenida en trabajos experimentales previos
- c) Usando otro tipo de información disponible (tolerancia del material volumétrico, certificados de calibración, etc)

La cuantificación de la incertidumbre a partir del análisis estadístico de los resultados da lugar a los incertidumbres que en algunas importantes guías² se denominan “*de tipo A*”. Estos tipos de incertidumbre suelen estar asociados a la variabilidad de los resultados debido a errores aleatorios. Por ejemplo, la repetibilidad (concepto que se ampliará más adelante) es una incertidumbre de tipo A. Cuando la incertidumbre deba evaluarse a partir de trabajos anteriores, de información de los proveedores o bien del criterio del analista se denominan “*de tipo B*”. Un ejemplo es la tolerancia del material volumétrico.

Muchas de las fuentes de incertidumbre “de tipo A” se reconocen fácilmente; por ejemplo la desviación estándar del promedio obtenido como resultado de un determinado mensurando. Sin embargo la evaluación de las incertidumbres de tipo B es frecuentemente más difícil y no tiene necesariamente que tener un origen diferente a las de tipo A. La diferencia entre ellas es la forma en que estas incertidumbres son evaluadas.

¹ **Mensurando**: Aunque en análisis es frecuente que el mensurando sea la concentración de un analito, se utiliza el término general porque también se pueden medir otras cantidades como pH, color, potencial, etcétera

² “Guide to the Expression of Uncertainties in Measurements” (GUM)

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

La incertidumbres de tipo A son evaluadas mediante repetidas mediciones y las de tipo B utilizando conocimiento.

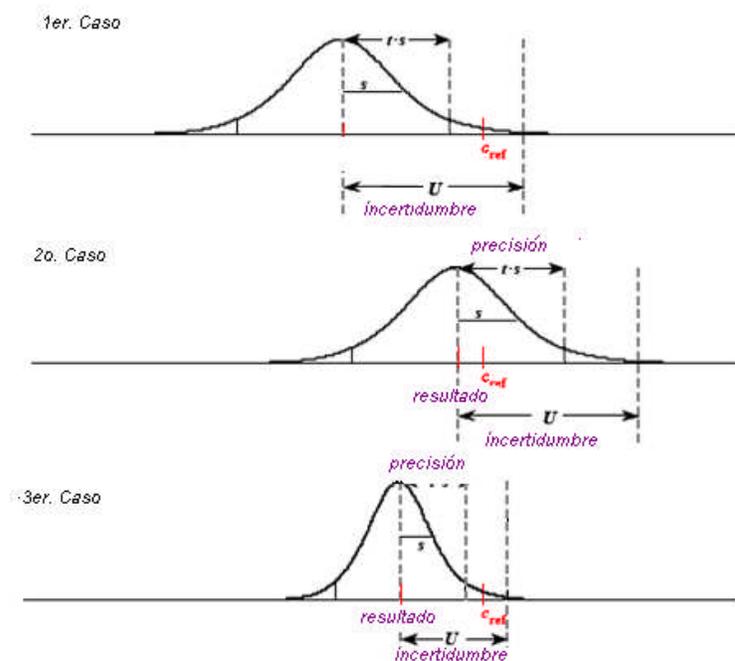
La **precisión** se define como (VIM 2.35) : Grado de aproximación entre los valores obtenidos por medidas repetidas de una misma magnitud. Es la indeterminación que se produce al repetir la medida varias veces y puede mejorarse. La precisión es uno de los componentes de la incertidumbre.

Por el contrario, la incertidumbre es **una indeterminación inherente a la medida de la magnitud que se mide y es imposible de mejorar.**

La trazabilidad de un resultado analítico no se podría establecer sin considerar la incertidumbre asociada a dicho resultado. El concepto de incertidumbre refleja, pues, duda acerca de la veracidad del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de **incertidumbre** y que se han aplicado las correcciones oportunas. Por tanto, la incertidumbre nos da una idea de la **indeterminación** del resultado ya que nos muestra un intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor **considerado** verdadero.

La diferencia más importante entre precisión e incertidumbre radica en que la trazabilidad está muy relacionada con la incertidumbre mientras que no lo está con la precisión. La precisión de un método puede calcularse sin verificar la trazabilidad. Sin embargo, no tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no hemos verificado la trazabilidad del método.

En la figura 1 se ilustran las diferencias entre precisión e incertidumbre. Se muestran los resultados de analizar un material de referencia con un valor de referencia



En ella se muestra que en los casos 1 y 2, el material ha sido analizado con el mismo método analítico (dos ensayos independientes con el mismo método) mientras que en el caso 3 se ha

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

utilizado otro método más preciso para analizarlo. En todos los casos vemos que la incertidumbre es mayor que el intervalo de confianza asociado a la precisión. Además, también se observa que el intervalo asociado a la incertidumbre contiene siempre al valor de referencia mientras que el intervalo asociado a la precisión sólo lo contiene en uno de los casos. Esto es debido a que la precisión no considera el término asociado a la verificación de la trazabilidad mientras que la incertidumbre sí lo hace. Por último, el caso 3 muestra que, normalmente, cuanto más preciso es el método, menor es la incertidumbre de los resultados

Por tanto, podemos ver que incertidumbre y trazabilidad son conceptos estrechamente relacionados entre sí.

Por ejemplo, supongamos que analizamos los resultados de dos laboratorios (A y B) que analicen plomo en un agua residual. Supongamos que el laboratorio A proporciona un resultado de 14 ppm mientras que el del laboratorio B es igual a 15 ppm. ¿Se podría decir que ambos laboratorios proporcionan los mismos resultados?.

La incertidumbre permite solucionar este problema, es decir, nos permite comparar los resultados obtenidos por varios laboratorios o los obtenidos con diferentes metodologías analíticas. Por otro lado, si el laboratorio A da un resultado de 14 ± 1 ppm y el laboratorio B de 15.0 ± 0.5 ppm, ya podemos afirmar que ambos resultados son comparables.

La incertidumbre refleja la calidad de un resultado. Pero, ¿qué ocurriría si un laboratorio deja de considerar algún componente importante de la incertidumbre? Aunque aparentemente sus resultados mejorarían al poseer una incertidumbre menor esto podría dar lugar a discrepancias entre sus resultados y los obtenidos por otros laboratorios. Asimismo, tampoco tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no se ha verificado la trazabilidad del método analítico. Esto es debido a que, cuando esto no se ha hecho, no podemos asegurar que se hayan corregido o tenido en cuenta todos los posibles errores sistemáticos del método y, por tanto, es imposible asegurar que el intervalo de valores: **resultado \pm Incertidumbre**, contenga al valor considerado verdadero..

Por otra parte, es muy importante distinguir entre incertidumbre y error ya que, el **error** es un **valor único** que, en principio, si se conociera podría ser aplicado como una corrección; no obstante, el error es un concepto ideal puesto que los errores reales no se conocen exactamente.

La **incertidumbre**, en cambio, toma la forma de un intervalo que puede aplicarse al resultado de una determinación pero que no puede ser utilizado para corregir el resultado.

Para entender mejor este concepto se puede considerar un caso en el que el resultado de un análisis pudiera ser por casualidad muy cercano al valor real y aún así tener un valor de incertidumbre muy grande.

Otros conceptos relacionados

Repetibilidad: Es el resultado de mediciones del mismo mensurando realizadas en iguales condiciones de medida **En análisis químicos** significa **lo mismo que precisión**.

Precisión de medida bajo condiciones de repetibilidad

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

- El mismo procedimiento de medición
- El mismo operador
- El mismo instrumento, usado en las mismas condiciones
- El mismo lugar de realización
- Repeticiones realizadas en intervalos de tiempo cortos

Reproducibilidad . Resultados de mediciones del mismo mesurando realizadas en diferentes condiciones de medida. Estas condiciones pueden incluir:

- Principios de medición
- Métodos de medición
- Analista
- Instrumento de medida
- Estándar de referencia
- Lugar
- Condiciones de uso

La **reproducibilidad** y la **repetibilidad** son dos medidas de precisión.

En la práctica, la **incertidumbre** en el resultado puede provenir de diversas fuentes incluyendo por ejemplo, el muestreo, los efectos de matriz e interferentes, las condiciones ambientales, la incertidumbre procedente de las balanzas y el material volumétrico, los valores de referencia, las aproximaciones incorporadas al método y el procedimiento utilizado, las variaciones aleatorias etc.

Para estimar la incertidumbre total, es necesario considerar todas las fuentes de incertidumbre que puedan ser significativas y obtener la contribución individual de cada una de ellas (denominada incertidumbre del componente). Las contribuciones deben ser expresadas como desviaciones estándar y combinadas de acuerdo a las reglas apropiadas para dar la incertidumbre combinada estándar. Al expresarla como una desviación estándar, la incertidumbre del componente se denomina “incertidumbre estándar del componente.

CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE

Para el cálculo de la incertidumbre se requiere seguir varios pasos. A continuación se describe un procedimiento simplificado para lograrlo.

1º. Escribir la expresión matemática de la magnitud (y) que se mide

$$y = p \pm q \pm r \pm \dots$$

o

$$y = \frac{p \times q \times r \dots}{m \times n \times \dots}$$

en donde:

p, q, r, m, n, ... = magnitudes primitivas (masas, purezas de reactivos, volúmenes, etc)

y = magnitud derivada o mensurando (concentraciones, porcentajes, etc.)

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

2° Considerar las causas las incertidumbres de:

- todas las magnitudes primitivas
- causas ocultas (temperatura, muestreo, almacenamiento, repetibilidad, etc.)³

3° Identificar las diferentes fuentes de incertidumbre y analizar su influencia en el mensurando.

A esta identificación ayuda el dibujar un diagrama causa-efecto en el cual se deberán considerar las incertidumbres debidas a las magnitudes primitivas (incertidumbres tipo B) y a la repetibilidad (incertidumbre tipo B y única causa oculta a considerar en este procedimiento simplificado). Este paso del procedimiento **implica** búsqueda de información: manuales de los equipos (límites de exactitud, calibraciones, etc.), datos de fabricantes (tolerancias), datos existentes (de control de calidad, de validaciones, etc.).

4° Medir o estimar la **incertidumbre individual** del componente asociado a cada una de las potenciales fuentes de incertidumbre consideradas. Por ejemplo, en el caso de una simple pesada es necesario incluir cualquier incertidumbre proveniente de la linealidad de la balanza y de su reproducibilidad Si el parámetro a considerar requiere dos mediciones (por ejemplo, para conocer la masa de un sólido se necesita pesar el recipiente que lo contiene vacío y con el sólido), se deberá calcular una **incertidumbre combinada** considerando la incertidumbre del instrumento o material (por ejemplo, en una balanza analítica que tenga una incertidumbre u_b de ± 0.01 mg). La fórmula para el cálculo de la incertidumbre combinada es:

$$u_c = \sqrt{(u_i)^2 + (u_j)^2} \quad (1)$$

El valor así calculado es el que deberá ser utilizado para el parámetro considerado (en este caso la masa)

5. Calcular la incertidumbre total evaluando el efecto combinado de todos ellos “**incertidumbre combinada estándar**”.

Este cálculo se efectúa por el método de propagación de incertidumbres, Generalmente las incertidumbres son las “sumas” de las incertidumbres de sus causas

En esta forma, si la expresión matemática de y es

$$y = p \pm q \pm r \pm \dots$$

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(p) + u^2(q) + u^2(r) + \dots} \quad (2)$$

en donde $U_c(y)$ es la incertidumbre asociada a la medida de y , *en tanto que* $U(p)$ y $U(q)$ son las asociadas a las diferentes mediciones de (p) y (q) requeridas para llegar al cálculo de y .

³ En este documento se considerará únicamente las que se refieren a la repetibilidad de los resultados

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Si la expresión matemática de y fuera:

$$y = \frac{p \cdot q \cdot r \cdot \dots}{m \cdot n \cdot \dots}$$

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2 + \dots} \quad (3)$$

Por tanto, la relación entre la incertidumbre combinada estándar ($u_c(y)$) del valor y y la incertidumbre de parámetros independientes p, q, \dots, z de los cuales depende ésta es una incertidumbre combinada estándar relativa ya que considera la incertidumbre de p con respecto a p , la de q con respecto a q etc.

$$u_c(y(p, q, \dots, z)) = y \sqrt{\left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_q}{q}\right)^2 + \dots} \quad (4)$$

Estas incertidumbres relativas carecen de dimensiones y corresponde a la combinación de incertidumbres de tipo B

6. Hasta ahora nos hemos limitado exclusivamente a la incertidumbre relacionada con las magnitudes primitivas (en este caso la asociada a los materiales y equipo); sin embargo, no hemos considerado los asociados a la repetibilidad (incertidumbre de tipo A y única causa oculta que consideraremos en este documento introductorio) que es frecuentemente mayor que la asociada a los materiales y equipo. En forma simplificada calcularemos ésta con el número de repeticiones efectuada y con la desviación estándar de las mismas y utilizaremos la fórmula que se indica a continuación:

$$U_{rep} = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (5)$$

en donde n es el número de determinaciones efectuadas y "s" la desviación estándar.

Dado que la repetibilidad es también un componente de la incertidumbre combinada estándar total, esta incertidumbre (tipo A) deberá también ser considerada combinándola con la de tipo B obtenida en la ecuación (4)

$$u_c(y(p, q, \dots, z)) + u_{rep} = u_{ct} = y \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (6)$$

Finalmente, se multiplica la incertidumbre combinada por un factor de cobertura k , según el nivel de confianza con el que se pretenda presentar el resultado. Se utiliza generalmente un nivel de confianza del 95 % que corresponde a un factor $k = 2$ en la distribución normal. El resultado de este cálculo de incertidumbre se denomina **incertidumbre combinada expandida**

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$$\text{Resultado} = y \pm 2 u_{C_t} \quad (7)$$

Cabe señalar que en el curso de Química Analítica Experimental se pretende únicamente introducir conceptos básicos y simplificados de cómo abordar este tema de incertidumbre; un tratamiento más formal requiere un curso completo que deberá ser incluido como materia optativa en los planes de estudio de las diferentes carreras de la Facultad de Química.

Ejemplo

1,- Supóngase que se desea preparar una disolución patrón para absorción atómica de 1000 mg/L a partir de un metal de alta pureza (cadmio) disuelto en una disolución de ácido nítrico diluido.

El mesurando en este ejemplo es la concentración de Cd^{2+} que se calculará con la siguiente ecuación.

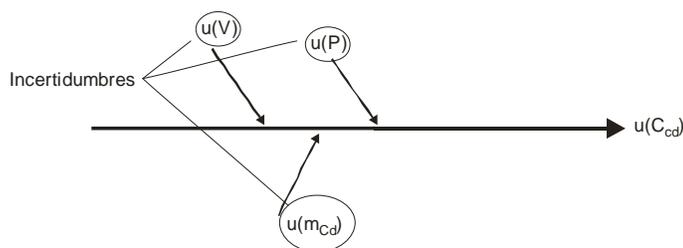
$$C_{\text{Cd}} = \frac{1000(\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot m_{\text{Cd}}(\text{mg}) \cdot P_{\text{Cd}}}{V(\text{mL})} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

en la cual m_{Cd} es la masa del cadmio, P_{Cd} su pureza, V el volumen (en mL) en que fue disuelto y 1000 un factor de conversión de mL a L. Consideremos que la masa de cadmio pesada (en una balanza analítica con una incertidumbre de 0.05 mg) fueron 100.3 mg,, que la pureza del metal era $99.99 \pm 0.006\%$ y que se disolvieron y llevaron al aforo en un matraz volumétrico de 100.0 ± 0.05 mL

La concentración de Cd^{2+} se calcula:

$$C_{\text{Cd}} = \frac{1000(\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot 100.3(\text{mg}) \cdot 0.9999}{100(\text{mL})} = 1002.89 \cdot \text{mg/L}$$

Las magnitudes primitivas son : m_{Cd} , P_{Cd} , V . El diagrama causa efecto es el siguiente:



Al identificar los componentes individuales de las fuentes de incertidumbres se observa que la masa del metal se obtiene por diferencia entre la $m(\text{tara})$ y $m(\text{bruta})$. La incertidumbre combinada individual en este caso es:

$$u_c = \sqrt{(0.05)^2 + (0.05)^2} = 0.07$$

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

La incertidumbre combinada estándar será:

$$u_c(C_{Cd} (m, P, V)) = C_{cd} \sqrt{\left(\frac{0.07}{100.3}\right)^2 + \left(\frac{0.00006}{0.9999}\right)^2 + \left(\frac{0.00005}{0.100}\right)^2} = C_{cd} * 0.00699$$

Supongamos que se hubieran preparado de idéntica manera tres disoluciones patrón de cadmio y que estas disoluciones se hubieran juntando en un único recipiente. Asumiendo que la concentración promedio de las tres disoluciones fuera 1002.89 y que la desviación estándar obtenida de los cálculos correspondientes fuera igual a 1.23 se tendría

$$U_{rep} = \sqrt{\left(\frac{1,23}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.711$$

Al combinar las incertidumbres tipo B con la tipo A se obtiene

$$u_{ct} = \sqrt{(1002.89 * 0.00699)^2 + (0.711)^2} = 7.03$$

Y la concentración de Cd^{2+} (con $k= 2$, para un nivel de confianza de 95 %) es:

$$C_{Cd} = 1000.00 \pm 2 \times 7.03$$

BIBLIOGRAFÍA

- ISO 3534-1 Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms. ISO, Ginebra, 1993
- BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of basic and general terms in metrology, VIM. ISO, Ginebra, 1993
- Alicia, Maroto *Tesis doctoral*. España , Universitat Rovira i Virgili Tarragona, 2002

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN A LA METROLOGÍA QUÍMICA

CURVAS DE CALIBRACIÓN EN LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

María Antonia Dosal Marcos Villanueva Marzo 2008

Un procedimiento analítico muy utilizado en análisis cuantitativo es el llamado de calibración que implica la construcción de una “**curva de calibración**”. Una curva de calibración es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva. y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo. En el procedimiento se compara una propiedad del analito con la de estándares de concentración conocida del mismo analito (o de algún otro con propiedades muy similares a éste). Para realizar la comparación se requiere utilizar métodos y equipos apropiados para la resolución del problema de acuerdo al analito que se desee determinar.

La etapa de calibración analítica se realiza mediante un modelo de línea recta que consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor ajuste a una serie de “n” puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable “x” (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable “y” (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental). La recta de calibrado se encuentra definida por una ordenada al origen (b) y una pendiente (m), mediante la ecuación $y = mx + b$.

A partir de la curva de calibración (conjunto de concentraciones que describen el intervalo en el cual se deberá cuantificar el compuesto por analizar) y a fin de asegurar que la recta encontrada con los puntos experimentales se ajuste correctamente al modelo matemático de la ecuación se calculan los valores de la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de determinación (r^2).

Por tener una buena exactitud y confiabilidad estadística, el método más empleado para encontrar los parámetros de la curva de calibrado es el método de los mínimos cuadrados. Este método busca la recta del calibrado que haga que la suma de los cuadrados de las distancias verticales entre cada punto experimental y la recta de calibrado sea mínima o tienda a cero. A la distancia vertical entre cada punto experimental y la recta de calibrado se le conoce como residual. En forma gráfica se representa como:

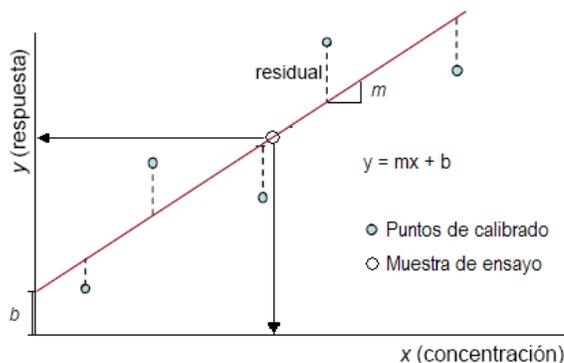


Fig. 1 Curva de calibración con n = 5

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

De acuerdo a este método, las expresiones matemáticas para calcular la pendiente (m) y la ordenada al origen (b), así como el coeficiente de determinación (r^2) son:

PENDIENTE	$m = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$
ORDENADA AL ORIGEN	$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n}$
COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN	$r^2 = \frac{(n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y))^2}{(n(\sum x^2) - (\sum x)^2)(n(\sum y^2) - (\sum y)^2)}$

En la práctica para construir la curva de calibración se utilizan disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito, llamadas disoluciones patrón o estándar. Los estándares o disoluciones patrón para construir la recta de calibrado deben ser preparadas en forma independiente, a partir de una o varias soluciones madre; el número de puntos a escoger dependerá del uso que se dé a la recta de calibrado.

Si bien con dos puntos se puede construir una curva, estadísticamente se requieren por lo menos tres para que la curva sea confiable; este número se suele aplicar a métodos de rutina perfectamente establecidos y validados (proceso por el cual se demuestra, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada).

Sin embargo, si el método está en una etapa de desarrollo, el número de puntos mínimo será de cinco o seis para que la variabilidad sea mínima y el intervalo lineal sea suficiente. Hay que considerar que un aumento en el número de puntos experimentales implicara mayor fiabilidad en la recta de calibrado. La verificación del comportamiento de un analito mediante una curva de calibración requiere un mínimo de cinco puntos para un intervalo de confianza del 95 % y de ocho puntos para uno del 99 %.

Cabe mencionar que en la práctica es muy importante efectuar la medida del “blanco”⁴ Se llaman disoluciones blanco o simplemente blancos a las disoluciones que contienen todos los reactivos y disolventes usados en el análisis, pero sin el analito. Los blancos miden la respuesta del procedimiento analítico a las impurezas o especies interferentes que existan en los reactivos o, simplemente, a las especiales características del instrumento de medida.

La medida de la señal del blanco puede realizarse: a) registrando directamente la señal del blanco e incluir este punto experimental en la recta de calibrado con $x=0$ como señal del

⁴ BLANCO. Definido por IUPAC como la lectura resultante originada por la matriz, los reactivos o cualquier otra medida residual debida al instrumento a al proceso de medición, que contribuye al valor obtenido en el proceso analítico para el mensurando.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

blanco; o b) restar a la señal medida con el analito, la señal media de varias lecturas del blanco (señal observada – blanco).

Es importante señalar que los métodos analíticos son establecidos por instituciones nacionales o internacionales que proporcionan procedimientos y características del método y que concluyen con indicadores de calidad (denominados características del desempeño analítico) que suelen incluir: exactitud, precisión, especificidad,⁵, además de los parámetros que se determinan a partir de las curvas de calibración

Independientemente de la técnica instrumental responsable de la señal analítica (cuyas características se estudian en forma particular) los parámetros que se determinan a partir de las curvas de calibración obtenidas con cualquiera de ellas son:

- la linealidad
- la sensibilidad
- el límite de detección
- el límite de cuantificación
- el intervalo analítico

Linealidad del sistema de medición

La linealidad de la curva de calibración (habilidad para asegurar que los resultados obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida) es un requerimiento fundamental en la práctica del análisis químico cuando se realizan curvas de calibración. En general la linealidad no se cuantifica pero se observa por simple inspección o mediante pruebas significativas de no linealidad. La no linealidad se elimina mediante la selección de un intervalo de operación más restringido. Cabe mencionar que el intervalo lineal puede ser distinto para matrices diferentes de acuerdo al efecto de las interferencias procedentes de la matriz.

Como ya se mencionó con anterioridad, para demostrar la linealidad se requieren cumplir ciertos criterios de aceptación en la que estadísticamente se puede justificar esa linealidad; para ello es necesario calcular:

- la pendiente (m)
- la ordenada al origen (b)
- el coeficiente de determinación (r^2)

Este cálculo se realiza fácilmente con una calculadora científica sencilla por lo que normalmente no se recurre a las conocidas ecuaciones. Como criterio de aceptación de la linealidad a partir de la curva de calibración (conjunto de concentraciones que describen el intervalo en el cual se deberá cuantificar el compuesto por analizar) se considera $r^2 > 0.98$

⁵ La exactitud indica la cercanía de la medida entre el valor aceptado y el verdadero y se expresa mediante el error

La precisión expresa la concordancia entre varios valores obtenidos de la misma manera.; con frecuencia es más fácil conocer la precisión que la exactitud porque no siempre se conoce el valor verdadero

La especificidad requiere que la respuesta del instrumento utilizado sea específica para el analito que se determine y que las condiciones de medida de los estándares y el analito sean iguales.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Sensibilidad. La sensibilidad de método mide su capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad. la pendiente de la curva de calibración y la precisión del sistema de medida.

Para dos métodos que tengan igual precisión, el que tenga la mayor pendiente será el más sensible; es importante señalar que para determinar la pendiente de la curva se considera únicamente el intervalo lineal de la misma puesto que cuando la curva pierde su linealidad la pendiente también es diferente.

Por otra parte, es importante mencionar que, al igual que la linealidad, también la pendiente de la curva puede ser distinta para matrices diferentes; esto significa que la pendiente de la curva depende de todas las condiciones de medida y que éstas deben ser iguales (o al menos similares) para los estándares y la muestra problema

Límite de detección (LD). En general este término se define como la mínima concentración del analito detectable por el método. Su determinación es importante (particularmente en análisis de trazas) pero los problemas asociados con ella son diversos; estos problemas han sido estadísticamente estudiados y varios criterios de decisión han sido propuestos. Aunque ninguno es universal uno de los más aceptables es el de la concentración que correspondería a la medida del “promedio del blanco + 3s”.

El blanco es la señal emitida por el instrumento con una disolución que contiene las mismas especies que la muestra problema (pero sin el analito). Para fines de validación se considera que deben hacerse 10 mediciones de blancos independientes El valor de 3s se refiere a tres veces la desviación estándar al realizar la medición de estos blancos; cabe mencionar que la elección de estos blancos no siempre es fácil.

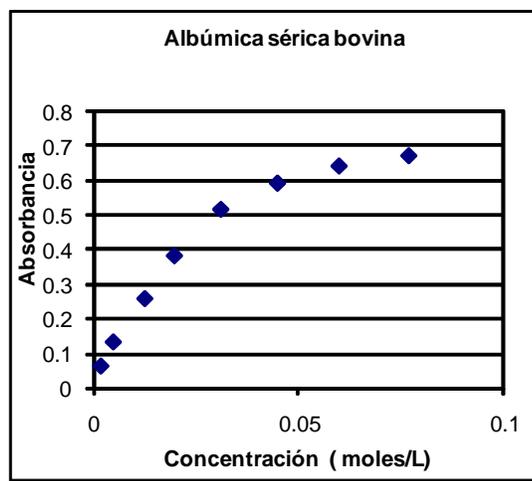
Límite de cuantificación (LC) Llamado también límite de determinación, se define como la más pequeña concentración del analito que puede ser determinada con un nivel de exactitud y precisión aceptables. Dependiendo del convenio utilizado se considera como la concentración de analito que corresponde al valor del promedio del blanco mas 5, 6 o 10 veces la desviación estándar del mismo (esta última es la más común).

Es importante hacer notar que ni LD ni el LC representan niveles a los cuales sea imposible la cuantificación del analito; el significado es que el LC representa la mínima concentración del analito que puede ser determinada con un aceptable nivel de incertidumbre

Intervalo analítico. Está definido como el intervalo de concentración en que el analito puede ser determinado mediante la utilización de la curva de calibración; se considera que es el comprendido entre el límite de cuantificación hasta la concentración en la cual se pierde la linealidad de la curva

A título de ejemplo, a continuación se muestra la curva de calibración obtenida al representar la absorción de radiación (absorbancia ,A) de disoluciones estándar de albúmina sérica. A partir de esta curva se explicarán los parámetros antes mencionados. Se conoce que el promedio de 10 mediciones del blanco fue 0.015 con una desviación estándar de 0.002

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL



En esta curva se observa linealidad hasta valores de absorbancia iguales a 0.4; este valor corresponde a una concentración igual a 0,0207 mol/L. El coeficiente de correlación de la curva considerando únicamente estos cuatro puntos es igual a 0,9987 mientras que si se consideraran todos ellos el coeficiente de correlación sería igual a 0,9382.

La ecuación de la curva en este intervalo lineal es:

$$A = 0,0036 + 17,584 C$$

Por lo que el límite de detección será:

$$\left(\frac{(0,015 + 3 * 0,002) - 0,0036}{17,584} \right) = 0,000989 \text{ mol / L}$$

y el de cuantificación

$$\left(\frac{(0,015 + 10 * 0,002) - 0,0036}{17,584} \right) = 0,00176 \text{ mol / L}$$

La sensibilidad del método es igual a 17.584 mol⁻¹ L (la absorbancia no tiene unidades)

Incertidumbre en la determinación de la concentración de una disolución de concentración desconocida del analito en una muestra mediante el método de la curva de calibración

A partir de la ecuación de la recta obtenida con la curva de calibración de los diferentes estándares es posible calcular la concentración del analito en una muestra de concentración desconocida. Para ello se requiere efectuar la medida de la señal correspondiente y despejar el valor de la concentración en la ecuación de la recta.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Por ejemplo, supongamos que en el ejemplo de la albúmica sérica anteriormente descrito se obtuvo una absorbancia $A=0.38$ con una muestra de concentración desconocida. En este caso :

$$0.38 = 0,0036 + 17.584 C$$

al despejar la concentración (C), se obtiene:

$$C = \frac{0,38 - 0,0036}{17,584} = 2,14 \times 10^{-2}$$

De esta ecuación se observa que hay tres parámetros que son causa de incertidumbre en la determinación de la concentración : 1) la medida (y) efectuada (en el ejemplo, la absorbancia A), 2) la de la ordenada al origen (b) de la recta de regresión y 3) la de la pendiente (m) de la recta . De esta manera el cálculo de la concentración en la ecuación anterior se verá afectado por la incertidumbre en estos tres parámetros . Asumiendo esta incertidumbre como la desviación estándar en cada uno de ellos se tiene:

$$C = \frac{0,38 \pm s_y - 0,0036 \pm s_b}{17,584 \pm s_m}$$

De donde el cálculo de la incertidumbre⁶ para la concentración de C deberá considerar estos tres componentes. Al calcular las respectivas desviaciones estándar se obtienen los siguientes valores :

$$S_y = 0.00707 \quad S_b = 0.00900 \quad y \quad S_m = 0.62714$$

se calcula la incertidumbre combinada de los 2 términos del numerador:

$$\sqrt{(0.00707)^2 + (0.00900)^2} = 0.01144$$

Finalmente un cálculo simplificado⁷ permite calcular la incertidumbre relativa en la concentración de la muestra:

$$\frac{U_c}{C} = \sqrt{\left(\left(\frac{0.6274}{17584}\right)^2\right) + \left[\frac{0.01144}{0.38}\right]^2} = 0.038$$

Si, por ejemplo, la determinación de la muestra hubiera sido realizada por triplicado, habrá que introducir este dato en la incertidumbre final:

⁶ Este cálculo puede hacerse rápidamente con EXCEL utilizando la herramienta análisis de datos de la regresión (se obtienen los valores como error típico)

⁷ Se considera que puesto que la ordenada al origen es muy y pequeña y tiende a cero, el valor del numerador es prácticamente igual a 0.38. No se han considerado en el cálculo las incertidumbres por el material volumétrico utilizado por asumirse que es el mismo utilizado para la preparación de los estándares

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$$U_c = C \sqrt{\left(\frac{0.6274}{17584}\right)^2 + \left(\frac{0.01144}{0.38}\right)^2 + \left(\frac{S_{rep}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Suponiendo que la desviación estándar en las tres determinaciones efectuadas fuera igual a 0.027 y la concentración obtenida con la media de las tres fuera igual a 0.0220, el resultado final se expresaría como:

$$R = 0.0220 \pm 2 \cdot 9.03 \times 10^{-4} \text{ con } k=2 \text{ y un } 95\% \text{ de probabilidad}$$

El uso de la curva de calibración para la determinación de la concentración de un analito implica que los estándares contengan, además del analito, los mismos constituyentes que contiene la muestra (misma matriz).

Curva de calibración con adición estándar

En ocasiones la matriz de la muestra es compleja y/o desconocida. Por ejemplo una muestra de sangre contiene muchos constituyentes que no pueden ser incorporados a los estándares en las disoluciones de los utilizados para la curva de calibración; en este caso lo que se recomienda es añadir a la muestra pequeños volúmenes de una disolución de un estándar concentrado; de esta manera la matriz que contiene el estándar no difiere mucho de la propia muestra.

Consideremos, por ejemplo, que una muestra de un analito X en concentración inicial desconocida C_x da una señal M_x proporcional a dicha concentración; cuando a esta muestra se le añade un pequeño volumen de un estándar C_{es} del mismo analito, se obtendrá una señal M_{x+es} . Como la señal es proporcional a la concentración del analito y como la matriz es la misma, es posible escribir:

$$M_x = kC_x \quad \text{y} \quad M_{x+es} = k(C_x + C_{x+es})$$

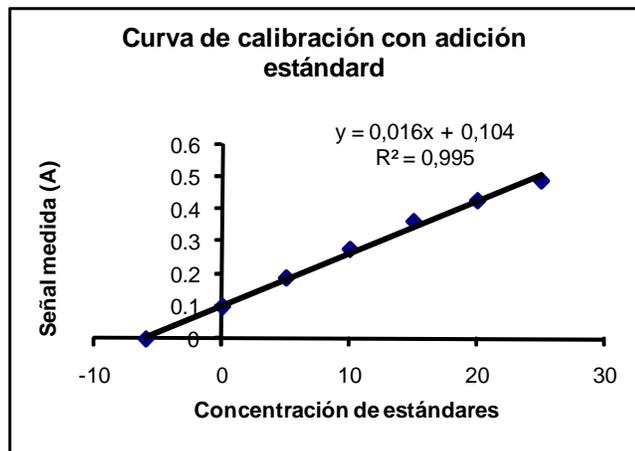
y, por tanto: **en una curva de calibración**

$$\frac{C_x}{C_{x+es}} = \frac{M_x}{M_{x+es}}$$

Es evidente que, cuando el estándar se añade en disolución, tanto la concentración C_x del analito como la concentración C_{x+es} del estándar se verán afectadas por el efecto de la dilución y que este efecto deberá ser corregido.

Cuando se preparan estándares que contienen la muestra y se representa la concentración de los estándares (corregida por el efecto de la dilución) vs la señal obtenida al medirlos, se obtiene una curva de calibración en la cual el intercepto de x corresponde a la concentración desconocida

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL



Por ejemplo, en la gráfica anterior se representa la curva de calibración para una muestra de un analito X al que se han añadido estándares del mismo analito de concentraciones conocidas (en ppM) y se ha determinado el valor de la absorbancia (A) producida por cada uno de ellos. Se observa que la concentración del analito en la muestra, debe ser calculada para un valor de $A=0$

$$x = \frac{b}{m} = \frac{0.1049}{0.016} = 6.55 \text{ ppM}$$

Para calcular la incertidumbre se procede en forma análoga al caso de la curva de calibración sin adición estándar. Para ello se deberán considerar las incertidumbres asociadas a cada uno de los parámetros requeridos para calcular el valor de x ; en este caso:

$$s_b = 0,007 \qquad s_m = 0,0005$$

Y, finalmente, el cálculo simplificado permitirá calcular la incertidumbre relativa en la concentración de la muestra:

$$\frac{U_c}{C} = \sqrt{\left(\frac{0.007}{0.1049}\right)^2 + \left(\frac{0.0005}{0.016}\right)^2} = 0.0702$$

$$y \quad U_c = 6.55 * 0.0702 = 0.459$$

Si la determinación de la muestra hubiera sido realizada n veces, habría también que introducir este dato en el cálculo de la incertidumbre final.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Bibliografía

- Harris Daniel C. “*Análisis Químico Cuantitativo*”, 2ª edición. Editorial Reverte, España 2001.
- Miller James N., Miller Jane C. “*Estadística y Quimiometria para Química Analítica*”, 4ª edición, Editorial Prentice Hall, España 2002.
- Danzer Klaus, Currie Lloyd A. “*Guidelines for calibration in analytical chemistry Part I. Fundamentals and single component calibration*”, IUPAC Pure & Appl. Chem, Vol.70, No.4, pp.993-1014, 1998.
- Alcántara Pineda A. Rodríguez R. “*Guía de validación de Métodos Analíticos*”, Editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A. C., México, 2002.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

ETAPAS DEL PROCESO ANALÍTICO

MUESTREO

María Antonia Dosal y Judith Chávez
Marzo 2007

Introducción

Una etapa muy importante en la resolución de un problema analítico es la toma de muestra. Normalmente esta etapa previa se basa en un conocimiento ya existente.

Particularmente cuando se trata de análisis de rutina, la toma de muestra suele estar ya documentada o descrita en forma de procedimientos normalizados de trabajo. Muchos de los protocolos recomendados en la toma de muestra se encuentran recogidos en diferentes guías o normas de carácter internacional, tales como las de organizaciones como ISO y ASTM, que editan normativas recomendando protocolos para asegurar la calidad de todo el proceso analítico, incluyendo la etapa de toma de muestra. En la actualidad hay centenares de guías publicadas asociadas con la toma de muestra que cubren tanto aspectos generales como problemas analíticos muy específicos.

En términos generales puede señalarse que uno de los factores más importantes en la representatividad de muestras es la homogeneidad y heterogeneidad. La homogeneidad que suele acompañar a las muestras de líquidos y gases permite planificar una toma de muestra donde pequeñas cantidades o volúmenes de muestra sean recolectadas, con un riesgo menor de falla de representatividad. En cambio, en el caso de muestras sólidas, su mayor heterogeneidad inherente aconseja minimizar los riesgos de pérdida de representatividad.

Los métodos de muestreo varían según el tipo de muestra: sólida, líquida y gaseosa.

TOMA DE MUESTRAS SÓLIDAS

La mayor heterogeneidad de las muestras sólidas obliga a diseñar cuidadosamente la toma de muestras para reducir los posibles problemas de falta de representatividad. Por otra parte el costo económico asociado a la toma de muestras, requiere que las muestras sean más grandes de lo estrictamente necesario. Cuando debido a la alta precisión exigida, a la alta heterogeneidad del material o al tamaño de partícula sea necesario tomar una porción de muestra grande (del orden de decenas o centenares de kilogramos), este hecho conllevará procesos complejos de tratamiento y división en submuestras, con el riesgo asociado de alteración de la muestra.

Varios son los factores a considerar en la toma de muestra de materiales sólidos: materiales particulados o compactados, muestra en movimiento o estática.

a) Materia particulada en movimiento.

El tamaño de partícula es el aspecto clave al plantearse la toma de muestra en un flujo continuo de partículas sólidas. De hecho, el tamaño de la porción de muestra que se colecta dependerá del tamaño máximo de partículas; y se deberá minimizar el riesgo de una toma de muestra sesgada hacia partículas de pequeño tamaño.

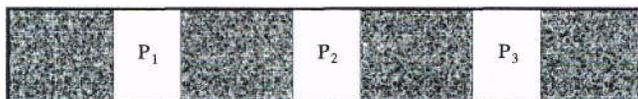
1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Un ejemplo de materia particulada en movimiento lo constituye una muestra en una cinta transportadora. Una aproximación a la toma de muestra sería parar la cinta transportadora y hacer la toma de muestra manualmente (de toda la sección perpendicular al movimiento de la muestra entre dos puntos seleccionados de la cinta). La distancia entre los dos puntos estará en función del tamaño máximo de partícula. Se aconseja definir esta distancia como tres veces el diámetro de las partículas de mayor tamaño. La toma de muestra en cintas transportadoras es bastante usual, con frecuencia puede ser necesario realizarla en análisis de rutina y sin parar el motor de rotor de la cinta; en estos casos se recomienda llevarla a cabo de forma automática, a partir de muestreadores mecánicos que no necesitan parar la cinta transportadora. Todas las partículas de la sección transversal tienen que tener la misma probabilidad de ser seleccionadas, con lo que los muestreadores tienen que moverse en paralelo a la cinta mientras la atraviesan, o tienen que ser radiales si tienen un movimiento circular.

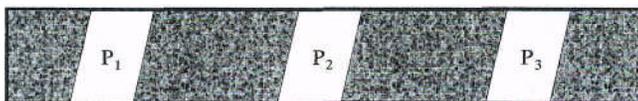
En la figura 1, se muestran diferentes formas de toma de muestra de materia particulada en movimiento (caso de una cinta transportadora).



Toma de muestra incorrecta: fracción del flujo de material continuamente a lo largo del tiempo.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo estático.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo dinámico, con toma de muestra unidireccional.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo dinámico, con toma de muestra bidireccional.

Figura 1 . Toma de muestra de materia particulada en movimiento

b) Materia Particulada Estática.

La toma de muestra de materia particulada estática (por ejemplo suelos) conlleva un alto riesgo de falta de representatividad debido a la diferente distribución de las partículas en función de su tamaño.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Se recomienda llevar a cabo la toma de muestra con sondas metálicas que permitan obtener una muestra de secciones en vertical u horizontal, para compensar la posible heterogeneidad de la muestra. Al insertar la sonda en la muestra, ésta retiene una porción en forma de cilindro.

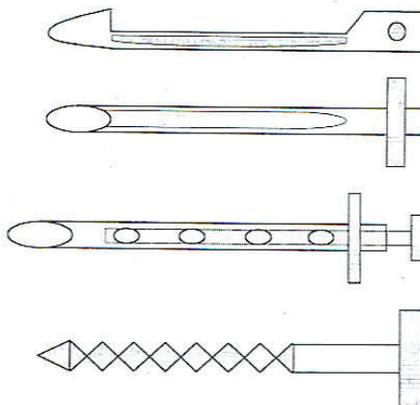


Fig. No. 2

Sondas para la toma de muestras sólidas estáticas.

c) Materiales Compactos.

El equipo para la toma de muestras compactas se basa en el uso de sondas del tipo barrena (auger) que llevan acoplado un dispositivo que facilita la perforación.

Si la homogeneidad de la muestra puede ser considerada como muy alta (como es el caso de materiales metálicos procedentes de metales puros o de mezclas fundidas), la toma de muestra puede ser simplificada y basarse simplemente en tomar una porción de un extremo o de una superficie de la muestra.

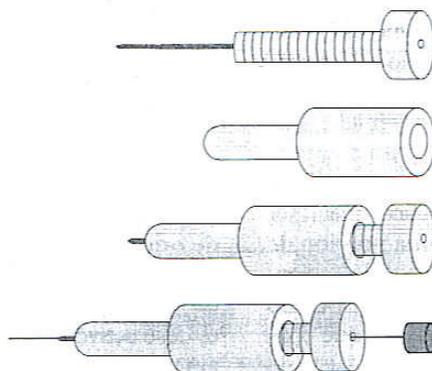


Fig. No. 3

Toma de muestras compactas no destructivas.

Mención especial merece uno de los métodos recomendados en normas para muchos casos de muestras sólidas: "el método de cuarteo". Frecuentemente, cuando en el laboratorio se recibe una muestra a la cual deberán realizarse uno o varios ensayos, la primera tarea que se realiza al recibir la muestra es cuartearla, es decir, dividirla en diferentes partes igualmente representativas.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

La muestra a cuartear se vacía formando un montón sobre un área plana horizontal y se homogeneiza con ayuda de una pala. A continuación se divide en cuatro partes aproximadamente iguales (A, B, C y D) y se eliminan dos de las partes opuestas (A y C o B y D). La operación se repite otra vez utilizando las partes no eliminadas hasta obtener la cantidad de muestra requerida.

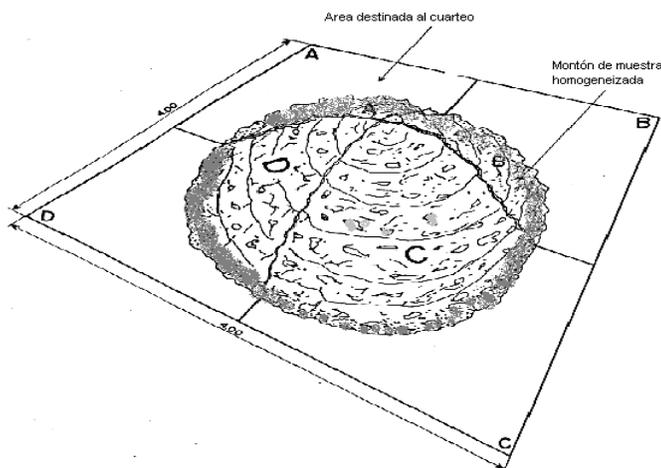


Fig. No. 4
Muestra para cuarteo

TOMA DE MUESTRAS LÍQUIDAS

En principio la toma de muestra líquidas se presenta más sencilla que la de sólidos, aunque esta afirmación es sólo cierta cuando la muestra líquida tiene una única fase o bien cuando la muestra líquida tiene una única fase o bien cuando la cantidad de muestra es suficientemente pequeña para que antes de la toma de muestra pueda ser homogeneizada por agitación. En caso de querer tomar una porción de una muestra de gran volumen, de una mezcla de líquidos de diferentes densidades o con materia particulada en suspensión, de nuevo puede haber una gran dificultad para conseguir una muestra representativa. En cualquier caso, el volumen a tomar dependerá básicamente de la concentración del analito de interés en la muestra.

a) Muestras líquidas en movimiento en sistemas abiertos.

Se utilizan contenedores en forma de botellas de cuello amplio que descansan en una cesta con un peso y un tapón que puede quitarse en una profundidad predeterminada (o que salta por presión hidrostática), para volver a colocar el tapón antes de recuperar la botella con la muestra. Uno de los modelos más usados de este tipo de botellas es el Niskin, tanto de PVC como de teflón. En ocasiones se utilizan también equipos que bombean continuamente la muestra y que tienen un sistema de filtración incorporado cuando esto es necesario (figura 4)

Respecto a la localización de los puntos de toma de muestras, se tienen que evitar puntos superficiales o muy cerca del fondo, así como zonas de estancamiento. De hecho, se recomienda mantener una distancia mínima de 30 cm respecto a la superficie y al fondo.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

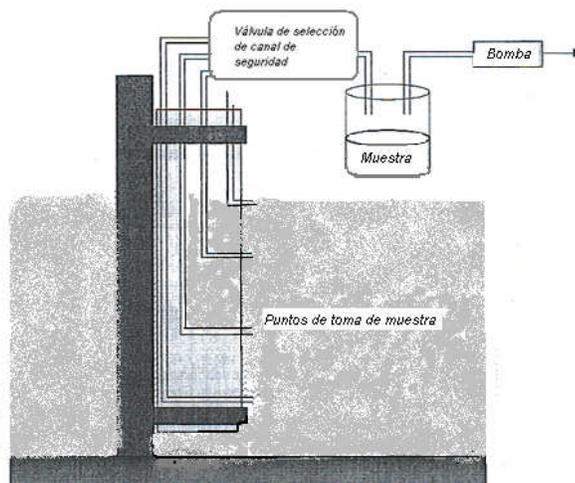


Fig. No. 4
Estación de muestras líquidas.

b) Muestra Líquidas en Movimiento en Sistemas Cerrados.

En sistemas cerrados, el parámetro que puede controlar el nivel de homogeneidad de las muestras líquidas es la velocidad del flujo dentro del sistema. La muestra se toma en la dirección opuesta a la del flujo líquido. El diámetro del tubo de toma de muestra, que va conectado al recipiente de muestra, deberá adaptarse también a la velocidad del flujo de la muestra.

c) Muestras de Líquidos Almacenados en Contenedores.

El problema de este tipo de muestras lo constituye la posible heterogeneidad de la muestra debido a una estratificación por las diferentes densidades de los líquidos. Considerando que habitualmente es imposible llevar a cabo una homogeneización previa en los tanques, una solución posible es tomar porciones a diferentes profundidades, usando una botella en un cesto portador que se pueda abrir en un nivel determinado y cerrarse después de recolectar la muestra. Este procedimiento es especialmente indicado si los analitos de interés tienden a acumularse en la parte superior o inferior del tanque. Otros sistemas de recolección se basan en un sistema cilíndrico o rectangular con embolo, que sube hasta una altura determinada, permitiendo el paso del líquido, y que se cierra una vez que se ha llenado.

d) Muestras de Líquidos Estáticos en Sistemas Abiertos.

Este tipo de situación viene representado por el agua de un lago o de un embalse, que aunque estrictamente hablando puede haber un cierto movimiento de masas de agua, la hipótesis de situación estática es bastante apropiada. Al igual que en el caso anterior, será necesario tomar la muestra a diferentes profundidades.

Toma de Muestras Gaseosas

Un factor de especial importancia a considerar en la toma de muestras gaseosas es la gran dependencia de la composición de la muestra con respecto a la temperatura y la presión.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

El análisis de las muestras gaseosas puede ser la determinación del gas en sí o bien de analitos presentes ya sea en forma particulada o en suspensión.

a) Muestras de Gases Licuados en Cilindros.

Los gases licuados pueden tomarse como gases o como líquidos, dependiendo de la presión de los contenedores. Antes de tomar las porciones de muestra se recomienda abrir las válvulas para llenar las líneas del gas y evitar pérdidas e los componentes más volátiles.

b) Muestras de Gases en Movimiento.

Una situación representativa de este caso son los gases producidos por la actividad de una industria y transportados por una tubería hacia una chimenea. La toma de muestra puede plantearse directamente en la tubería. En cualquier caso, los valores altos de difusión y caudal que tienen los gases en esta situación permite formular la hipótesis de que el flujo es turbulento, con lo que la muestra será homogénea, en su sección transversal. Se recomienda tomar la muestra en intervalos de tiempo predefinidos aleatoriamente o según un patrón sistemático.

c) Muestras de Gases Almacenados en Tanques.

El principal problema con este tipo de muestras es la separación en capas de los componentes de la muestra debido a las diferentes densidades. Se sugiere tomar porciones a intervalos aleatorios o continuos para tener información de la heterogeneidad de la muestra.

d) Muestras de gases en la atmósfera.

El objetivo principal de la toma de muestra de gases en la atmósfera suele estar relacionado con el control del nivel de contaminación; en este caso lo importante no es el gas en sí, sino los analitos que contiene.

La toma de muestra de gases en la atmósfera puede adolecer de falta de representatividad debido a la gran extensión que ésta ocupa y no por la heterogeneidad espacial de la muestra. En consecuencia, es necesario diseñar una toma de muestra que incluya un gran número de muestras. Las estrategias que se sugieren son las siguientes:

- Tomar muestras simultáneamente en diferentes puntos dentro del área de estudio.
- Tomar muestra de forma continua dentro de un periodo y zona preestablecidos.
- Tomar muestras de forma discontinua durante un tiempo determinado.

El equipo de toma de muestra suele ser un captador activo que succiona la muestra de aire que atraviesa filtros y trampas que retengan, de forma física o química, al analito o analitos objeto de estudio. En estas condiciones el analito puede ser retenido por precipitación, formación de complejos o simplemente por adsorción en un sustrato inerte.

En la figura 5 se muestra un sistema de muestreo que contiene. bomba de diafragma, , medidor de flujo y muestreador.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL



Fig. No. 5

e) Equipos para la Toma de Muestra y Posterior Almacenamiento de Muestra de Gases.

Los equipos de toma de muestras son diseñados de forma tal que también sirven de contenedores para mantener las muestras hasta el momento de su análisis.

Algunos ejemplos de estos contenedores son:

- Contenedores de vidrio.
- Pipetas de gas rellenas de líquido.
- Contenedores en los que se ha hecho vacío.

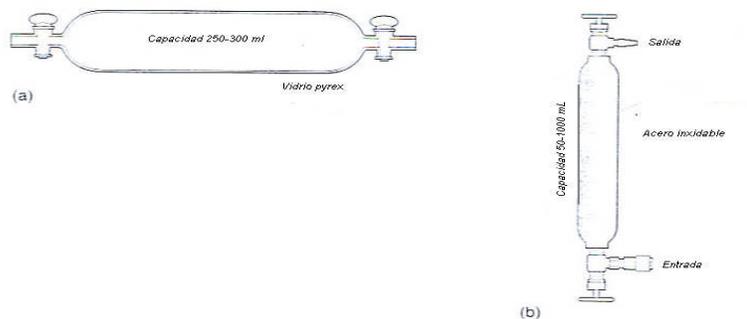


Fig. No. 7

Muestreadores y contenedores de gases: a) vidrio y b) metal.

Bibliografía

- Toma y tratamiento de muestras. Cámara, Carmen, et al. Ed. Síntesis S. A. España, 2002
- Vogel, Arthur. Textbook of quantitative analysis John Willey. London 7th edition (2002)
- Fundamentos de Química Analítica Skoog, West, Hollwr Crouch . International Thompson Editores 8ª Ed (2005)

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

ETAPAS DEL PROCESO ANALÍTICO

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE ANALITOS PREVIA SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN

María Antonia Dosal, Judith Chávez
Julio 2007

INTRODUCCIÓN

Las operaciones utilizadas en análisis químico cuantitativo para separar los diferentes componentes de una mezcla se basan en equilibrios heterogéneos (precipitación, extracción e intercambio iónico). Entre estos, uno de los más comunes es el de solubilidad

En este caso, uno o varios componentes de la mezcla pueden ser precipitados y el sólido resultante se separa de los otros por una simple filtración. Frecuentemente es necesario cuantificar alguno de los componentes de la mezcla y éste puede encontrarse tanto en la fase sólida como en el líquido filtrado; en ambos casos es indispensable que la separación del analito de interés se realice en forma cuantitativa. Varias situaciones pudieran presentarse:

1. La especie química que se desea cuantificar se encuentra en la fase sólida. Dos casos son posibles:

- a) Determinar el sólido previamente secado y/o calcinado mediante la determinación de su masa (gravimetría).
- b) Redisolver el sólido en forma cuantitativa y determinar su contenido en el líquido por medio de alguna técnica adecuada: volumetría, curva de calibración, potenciometría, etc.

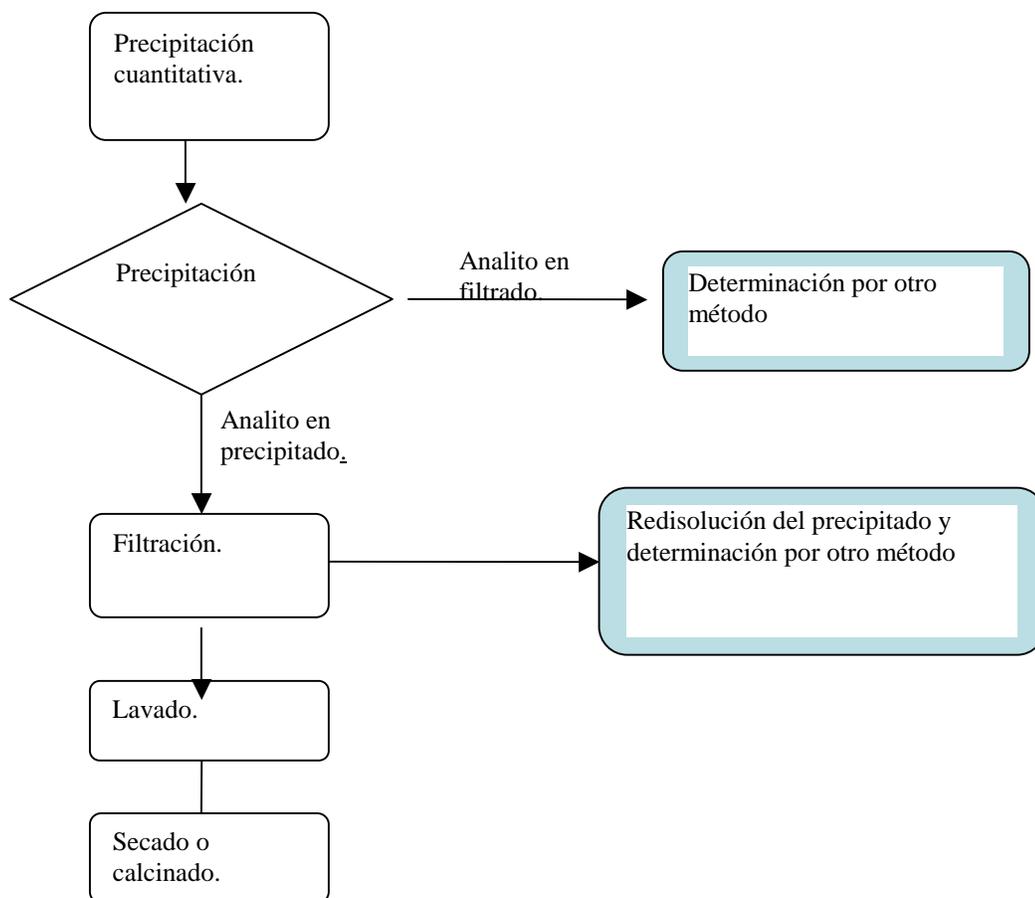
2. El analito a cuantificar se encuentra en el líquido filtrado.

En este caso la precipitación previa de los posibles interferentes debe ser cuantitativa y no debe haber pérdidas del líquido filtrado el cual podrá ser ajustado posteriormente a un volumen constante si el método elegido para la cuantificación del analito así lo requiriera. Esta técnica es menos utilizada por la dificultad de separar mediante precipitación todas las posibles sustancias interferentes del analito.

En el siguiente diagrama de flujo se describen las operaciones requeridas para las diferentes situaciones.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

DIAGRAMA DE OPERACIONES EN PRECIPITACIÓN CUANTITATIVA



OPERACIONES INVOLUCRADAS EN LA PRECIPITACIÓN CUANTITATIVA

Diversos requisitos en la forma de precipitación y en la composición del precipitado tienen influencia en el éxito del análisis.

Idealmente, la forma de precipitación debería cumplir con las exigencias siguientes:

- El reactivo precipitante debe ser elegido de manera tal que el precipitado sea lo suficientemente insoluble para que la cantidad que quede en disolución sea despreciable en relación al total.
- Los otros constituyentes presentes en la disolución no deben ser precipitados por el reactivo precipitante ni impedir la precipitación del constituyente buscado.
- El precipitado no debe quedar contaminado con las sustancias solubles que hay en disolución.
- El precipitado debe ser fácilmente filtrable y lavable.

Características del precipitado

- El precipitado debe ser muy insoluble y tener una composición definida y conocida.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

- Debe poderse lograr precipitarlo a temperaturas relativamente bajas y ser estable a temperaturas más elevadas.
- El residuo seco o calcinado no debe absorber los componentes del aire ni reaccionar con ellos.

Los pasos individuales necesarios para efectuar una precipitación cuantitativa se resumen a continuación:

- 1.- Obtención y disolución de la muestra.
- 2.- Precipitación del analito.
3. Digestión.
- 4.- Filtración.
- 5.- Lavado.
- 6.- Secado o calcinación y pesada.
- 7- Cálculos.

1.- Disolución de la muestra.

Una vez realizado el muestreo adecuado, las muestras para la precipitación cuantitativa se manipulan generalmente en vasos de precipitado cubierto con vidrios de reloj; en esta forma cuando la disolución provoca efervescencia intensa, el vidrio de reloj impide la pérdida del material. Las pérdidas de agua por evaporación se compensan por adición de nuevos volúmenes del reactivo precipitante; a menos que se indique lo contrario, no debe evaporarse la mezcla a sequedad. Las pérdidas de agua por evaporación se compensan al adicionar el reactivo precipitante que generalmente se encuentra en disolución. A menos que se indique lo contrario, no debe evaporarse la mezcla a sequedad.

2.- Precipitación del analito.

Una vez seleccionado el reactivo específico o selectivo para las especies químicas que se desea precipitar, se añade éste en disolución. La disolución precipitante debe añadirse lentamente y bajo intensa agitación.

Las partículas de un precipitado son más grandes y más puras si se forman con lentitud, es decir, si se originan en condiciones de escasa sobresaturación relativa.

3.- Digestión.

Frecuentemente, la mayor parte de los precipitados deben dejarse en contacto con sus aguas madres durante algún tiempo antes de la filtración; este proceso se denomina digestión del precipitado. El proceso de digestión es más rápido a temperatura elevada, por lo que muchas digestiones se verifican manteniendo la mezcla a temperatura cercana a la ebullición. Un precipitado bien digerido se sedimenta con rapidez después de una agitación y deja un líquido transparente. Se comprueba que la precipitación fue completa adicionando un poco de reactivo y observando si se produce algo de precipitado; incluso una ligera turbidez indica formación de algo más de fase sólida.

4.- Filtración.

Se elige el medio filtrante de acuerdo con el tratamiento que debe aplicarse al precipitado. Si el precipitado va a someterse a una calcinación, se utiliza generalmente papel filtro. Si se va a desecar en estufa, se utilizan crisoles filtrantes de fondo poroso.

Independientemente del tipo de filtro que se utilice, debe elegirse una porosidad adecuada al tamaño de la partícula del precipitado y a su aspecto (gelatinoso, cristalino, etc.); los poros deben ser pequeños para que retengan las partículas del precipitado, pero no tan pequeños como para que la filtración y el lavado sean excesivamente lentos.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

5.- Lavado.

Los precipitados se deben lavar con disoluciones que no los disuelvan (generalmente las disoluciones de lavado contiene un ión común al precipitado). El lavado eficaz de un precipitado se consigue añadiendo al precipitado (aún en el vaso) pequeños volúmenes del líquido de lavado adecuado. Es más eficaz el lavado con pequeñas cantidades de líquido añadidas de forma sucesiva que con la misma cantidad de líquido utilizada de una sola vez. En general el lavado debe prolongarse hasta que unas gotas del último líquido que filtra den negativo el ensayo de algún componente del filtrado principal.

Cuando se utilizan filtros de vidrio sinterizado en lugar de papel filtro se sigue la misma técnica descrita anteriormente; en ambos casos el líquido de lavado deber ser añadido a un ritmo tal que su nivel no llegue nunca a los bordes del filtro (aproximadamente un centímetro).

6.- Secado o calcinado y pesada.

Secado.

Se coloca el papel filtro (o el filtro de vidrio sinterizado) que contiene al precipitado en un recipiente adecuado (previamente pesado) y se mete a la estufa generalmente a una temperatura de 110 – 135°C. Se verifica una desecación inicial durante un periodo (de una a dos horas) y a continuación se enfría en un desecador y se pesa. Se vuelve a meter a la estufa aproximadamente media hora, se enfría y se repite la pesada, continuando de esta forma hasta obtener peso constante.

Calcinado.

Cuando el precipitado deba convertirse a una forma más apropiada para poder pesarlo, lo usual es que se requiera calcinarlo en una mufla.

Antes de realizar esta operación, se coloca el crisol en forma vertical sobre una tela de asbesto y se calienta suavemente con un mechero a fin de eliminar el agua e iniciar la calcinación del papel filtro. Posteriormente se coloca el crisol (ligeramente inclinado) sobre un triángulo de porcelana y se continua el calentamiento directo sobre él hasta la casi total carbonización del papel.

Cuando esto se logre, se coloca el crisol que contiene el papel filtro con el precipitado en un crisol que funciona como “camisa” y que evita que el crisol con el precipitado se contamine con el piso de la mufla⁸. A continuación se introduce a la mufla el crisol con su “camisa” a la temperatura requerida (la cual depende del precipitado), durante media hora.

Se enfría y se pesa, se vuelve a meter a la mufla durante quince minutos y se repiten las operaciones de sacar, enfriar y pesar hasta obtener un peso constante.

7.- Cálculos.

Normalmente, los cálculos se realizan a fin de dar un resultado con base en el porcentaje. Generalmente la sustancia que se analiza se pesa en forma distinta a la forma que se requiere para los resultados. Por tanto, es necesario calcular el peso de la sustancia deseada basándose en la estequiometría y en el peso del precipitado.

⁸ Todas las operaciones de enfriamiento después de salir de la mufla requieren que el material pierda el rojo antes de meterse al desecador

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

ETAPAS DEL PROCESO ANALÍTICO

María antonia dosal
Octubre 2008

Métodos volumétricos de análisis

El análisis volumétricos o titulometría es uno de los métodos más ampliamente utilizados en determinaciones cuantitativas. Sus principales ventajas son la rapidez, precisión y exactitud con que se pueden efectuar y la amplia aplicación a una gran variedad de sustancias que tienen diferentes aplicaciones (ácidos o bases, oxidantes o reductores, y donadores o receptores en el caso de los equilibrios entre complejos en medio homogéneo o heterogéneo)

El principio del método, consiste en la medida del volumen de la disolución de un reactivo de concentración conocida (**titulante**) que se agrega paulatinamente desde una bureta y que reacciona estequiométrica y cuantitativamente con el **sustrato o analito** que se desea determinar. El proceso de adición del reactivo se denomina **titulación**; el **punto de equivalencia** es aquel donde la reacción es estequiométricamente completa y el **volumen equivalente** es el requerido para llegar a dicho punto

En la cercanía del punto de equivalencia y como resultado de la interacción entre el analito y el titulante alguna propiedad (óptica, electroquímica, etc.) del sistema varía bruscamente y es este abrupto cambio el que permite detectar este punto.

Experimentalmente el punto de equivalencia puede ser determinado de diversas formas dependiendo de la naturaleza de la reacción y del instrumento utilizado para registrar las variaciones (medida de pH, de potencial, de absorbancia, conductancia, etc.).

Sin embargo, con frecuencia el sistema de detección es visual y se recurre al uso de sustancias auxiliares, denominadas indicadores, que cambian de color en el llamado punto final el cual normalmente no coincide con el de equivalencia pero indica el momento en que debe ser detenida la adición de volumen de titulante. Este punto, llamado punto final de la titulación debe ser lo más cercano al de equivalencia; cuanto más pequeña sea esta diferencia menor será el error de método de la determinación)

Antes de iniciar una nueva titulación experimental es recomendable trazar una curva teórica. Dependiendo de la propiedad que vaya a ser medida y de la forma en que ésta se relacione con las concentraciones en disolución, las curvas teóricas tendrán formas diferentes concentraciones (logarítmicas o lineales) y permitirán tener una idea clara del proceso y elegir las mejores condiciones de titulante, indicadores, concentraciones y sistemas de detección.

Para la predicción teórica de las curvas de titulación se recomienda recurrir al cuadro de variación de las especies relacionando todas las concentraciones (titulante añadido y productos formados) con una supuesta concentración inicial del analito (C_0) y con una fracción $x C_0$ de titulante añadido

En toda titulación deben cumplirse tres importantes condiciones:

- a) la interacción entre el titulante y el sustrato a determinar debe ser estequiométrica y los factores estequiométricos perfectamente conocidos

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

- b) La velocidad de la reacción debe ser lo suficientemente rápida para que la titulación se realice rápidamente (en ocasiones se puede acelerar ésta por efecto de la temperatura)
- c) La interacción debe ser cuantitativa; al menos el 99 % de la reacción debe haberse completado en el punto de equivalencia (esto significa que la constante de la reacción debe tener un valor igual o superior a 10^4).

Disoluciones estándar

Como todos los cálculos en titulometría se basan en la concentración del titulante, ésta debe ser determinada exactamente. Estas disoluciones de concentración conocida se denominan disoluciones estándar

Algunas disoluciones estándar se preparan directamente disolviendo una cantidad exactamente pesada de un reactivo puro. Estos reactivos que pueden ser utilizados directamente para preparar disoluciones estándar se denominan patrones primarios

De acuerdo a la definición de la IUPAC, un patrón primario es: ***“una sustancia de alta pureza que puede ser utilizada, mediante una reacción estequiométrica, para establecer la fuerza reaccionante de un titulante, o puede ser usada directamente para preparar una disolución titulante de concentración conocida exacta”***.

Para poder ser utilizado como patrón primario, los requisitos de un reactivo son:

- a) alta pureza, composición que corresponda exactamente a su fórmula, estable a temperatura ambiente, que no cambie de composición cuando se aumenta la temperatura y que no absorba agua o bióxido de carbono de la atmósfera
- b) que reaccione rápida, estequiométrica y cuantitativamente con el sustrato a determinar
- c) Que tenga una masa molar grande ya que se deberán pesar masas relativamente grandes para que los errores sean menores

La **normalización** o **estandarización** es un procedimiento que consiste en determinar la concentración de una disolución patrón por medio de su titulación con un patrón primario o su disolución. En este caso se dice que la disolución normalizada o estandarizada es un **patrón secundario**.

Existen tres tipos de titulaciones:

- a) Directa. La disolución del titulante se añade directamente a la del sustrato a determinar. Este tipo de titulación es el más simple, rápido y preciso y es el que se aplica cuando se tienen titulantes, disolventes y medios de detección adecuados.
- b) Por retroceso. Añadir un exceso de una disolución estándar al sustrato y titular el exceso de este reactivo que no reaccionó con el sustrato. Por ejemplo el carbonato de calcio insoluble puede ser determinado indirectamente por disolución de éste en HCl y titulación del exceso (el que no reaccionó con NaOH

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

- c) Indirecta. Este tipo de titulación se utiliza cuando la directa no es posible. Este procedimiento implica recurrir alguna reacción auxiliar con el analito (selectiva o específica) que permita formar un reactivo que pueda ser titulado directamente. Por ejemplo el iodato puede ser transformado a yodo por adición de yoduro de potasio. El yodo liberado se titula con tiosulfato de sodio

Bibliografía

- Foundations of chemical analysis. O. Budevsky. John Willey, Sons, 1979
- Fundamentos de Química Analítica Skoog, West, Hollwr Crouch . International Thompson Editores 8ª Ed (2005)

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

APÉNDICE

CALIBRACION DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

María Antonia Dosal, Adelina Pasos, Rebeca Sandoval y Marcos Villanueva.
Febrero 2007

Material volumétrico

El material volumétrico tiene por finalidad la medición exacta de volúmenes y debe ser controlado antes de utilizarlo. Para ello se requiere pesar la cantidad de agua pura (contenida en los matraces volumétricos) o transferida (por pipetas y buretas), a una temperatura dada, y calcular el volumen obtenido a partir de la masa pesada.

Es importante que, antes de utilizar cualquier material volumétrico, se examine si las paredes del recipiente de medida están engrasadas. Para verificar esto se debe enjuagar el material con agua; cuando la superficie de vidrio está limpia y libre de grasa, el agua se extiende y deja una película invisible cuando se deja correr sobre ella. Si el agua no las humedece uniformemente, se debe limpiar.

Limpieza del material

Para la limpieza, muchas veces es suficiente una disolución de un detergente común. En caso de que no fuera suficiente, se puede utilizar mezcla crómica o una disolución de hidróxido de potasio en alcohol (esta última no debe dejarse mucho tiempo en contacto con el vidrio porque lo ataca lentamente). Siempre que se utilice una disolución de limpieza, el recipiente se lavará cuidadosamente, primero con agua corriente y después con agua destilada para verificar que las paredes queden uniformemente humedecidas.

El material aforado no debe ser secado en estufa ya que puede provocar distorsión del vidrio y causar un cambio en el volumen.

Calibración

Para obtener el volumen calibrado a partir de la masa de agua es importante tener en cuenta que :

- (1) la densidad del agua varía con la temperatura.
- (2) el volumen del recipiente de vidrio varía con la temperatura
- (3) el agua que llena el recipiente se pesa en aire

Cuando se calibra material de vidrio se deben tomar en consideración estos factores para calcular el volumen contenido o vertido por el material a 20°C. Si trabajamos a temperatura ambiente (cercana a los 20°C) el segundo factor (el volumen del recipiente de vidrio varía con la temperatura) introduce correcciones muy pequeñas por lo que a efectos prácticos no lo consideraremos en el cálculo- La expresión que permite calcular el volumen calibrado se indica a continuación.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$$V_{\text{cal}} = V_a - (1 - \gamma) - (T - 20)) = \frac{m_{\text{agua}} \left(1 - \frac{\sigma_{\text{aire}}}{\sigma_{\text{agua}}} \right)^{-1}}{\sigma_{\text{agua}}} (1 - \gamma) - (T - 20))$$

en donde V_a corresponde al volumen medido, γ corresponde al coeficiente de dilatación lineal del vidrio (que para el vidrio borosilicato que se emplea habitualmente en el laboratorio vale 10^{-5}) y σ_{aire} y σ_{agua} corresponden a las densidades del aire y del agua, respectivamente. En la tabla siguiente se muestra el factor necesario para calcular el volumen calibrado a diferentes temperaturas; en ella se han considerado las correcciones debidas tanto el empuje del aire como el efecto de la temperatura en la densidad del agua y en la dilatación térmica del vidrio a diferentes temperaturas.

Temperatura T (°C)	Densidad del agua (g/cm ³)	Volumen de 1 g de agua (cm ³) a la temperatura indicada	Corregido a 20°C
10	0.99997026	1.001 4	1.001 5
11	0.99996084	1.001 5	1.001 6
12	0.9995004	1.001 6	1.001 7
13	0.9993801	1.001 7	1.001 8
14	0.999247 4	1.001 8	1.001 9
15	0.999102 6	1.002 0	1.002 0
16	0.998946 0	1.002 1	1.002 1
17	0.998777 9	1.002 3	1.002 3
18	0.998598 6	1.002 5	1.002 5
19	0.998408 2	1.002 7	1.002 7
20	0.998207 1	1.002 9	1.002 9
21	0.997995 5	1.003 1	1.003 1
22	0.997773 5	1.003 3	1.003 3
23	0.997541 5	1.003 5	1.003 5
24	0.997299 5	1.003 8	1.003 8

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

25	0.997047 9	1.004 0	1.004 0
26	0.99799678	1.004 3	1.004 2
27	0.997516 2	1.004 6	1.004 5
28	0.997236 5	1.004 8	1.004 7
29	0.995947 8	1.005 1	1.005 0
30	0.995650 2	1.005 4	1.005 3

Ejemplo:

Se desea calibrar una pipeta de 25.0 mL. El frasco vacío tiene una masa de 10.283 g y después de llenarlo con el agua contenida en la pipeta la masa fue de 35.225. Si la temperatura del laboratorio era de 23°C, encontrar el volumen vertido por la pipeta

Masa agua= 35.225-10.283= 24.942 g

Volumen de agua= (24.942g)(1.0035 ml/g) = 25.029 mL a 23°C)

La diferencia entre el volumen medido y el calibrado significa una incertidumbre en la medida del volumen que deberá ser incluido en el resultado final del mensurando.

La medida del volumen calibrado deberá efectuarse varias veces de manera que los valores obtenidos se van a distribuir según una curva de distribución gaussiana

El máximo de la curva corresponde con la media aritmética de los valores (μ) y el término denominado desviación normal (s) es una medida útil de la dispersión de los datos debido a errores aleatorios. En una curva gaussiana, el 95.5% de los datos se encuentran dentro del intervalo $\mu \pm 2s$ y el 99.7 en el intervalo $\mu \pm 3s$.

Calibración de la pipeta

Procedimiento

Llenar la pipeta de 5 mL con agua destilada a temperatura ambiente, aspirando el agua (con la propipeta o pera de succión) hasta que el menisco se encuentre por encima de la marca de calibrado de fábrica. Colocar el dedo índice sobre el extremo superior de la pipeta para mantener el agua en su lugar; eliminar cuidadosamente las gotas de agua que estén adheridas al exterior de la pipeta secándolas con un papel suave. Sostener verticalmente la pipeta sobre un recipiente y enrasar el nivel del menisco moviendo el dedo índice hasta que coincida con la marca de calibrado.

Transferir el agua a un matraz aforado de 20 mL, limpio y previamente pesado, procurando que la punta de la pipeta esté dentro del matraz para evitar pérdidas por salpicaduras; para ello aflojar el dedo índice y dejar que el agua de la pipeta escurra libremente por 10 segundos. No debe soplar para que salga la pequeña porción de agua que queda en la

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

punta de la pipeta ya que ésta ha sido tomada en cuenta en el calibrado original de la misma. Tapar el matraz rápidamente para evitar pérdidas por evaporación y pesar su contenido.

Calcular la masa de agua transferida mediante la diferencia entre este valor y el del matraz vacío. Calcular el valor del verdadero volumen transferido con ayuda de la tabla anexa.⁹ y comparar este volumen con el volumen nominal leído. Repetir este procedimiento tres veces.

Calcular la diferencia entre el volumen medido y el corregido y la desviación estándar de los valores obtenidos en la repeticiones efectuadas.

A continuación se muestra, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para una pipeta clase B de 10 mL calibrada a 20°C. La tolerancia marcada por el fabricante es de 0.10 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20°C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
10	9.9763	10.0042	-0.0042
10	9.8430	9.8706	0.1294
10	9.8300	9.8575	0.1425
			s=0.0812

El valor de la desviación estándar se toma como la incertidumbre absoluta¹⁰ En este caso la incertidumbre de la pipeta de 10 mL es de 0.0812mL.

Las fórmulas para calcular la incertidumbre relativa (U_{rel}) y expresarla en % son:

$$U_{rel} = \frac{U_{abs}}{Vol} \quad y$$
$$U_{rel} = \frac{0.081}{10} = 0.0081 \quad y \quad U_{rel} = \frac{0.081}{10} \times 100 = 0.812\%$$

Por lo que la incertidumbre relativa en la medida del volumen con esa pipeta es de 0.812 %

Calibración de la bureta

Para la calibración de la bureta se requiere seguir un procedimiento similar al de la pipeta pero, en este caso, deberán extraerse volúmenes diferentes de acuerdo al siguiente procedimiento.

Llenar la bureta con agua destilada a temperatura ambiente evitando que queden atrapadas burbujas de aire en la punta; para eliminarlas se deja que el agua escurra por la bureta con la

⁹ Cabe mencionar que en esta corrección ya está considerado tanto el empuje del aire como el efecto de la temperatura en la densidad del agua y en la dilatación térmica del vidrio

¹⁰ En este caso se toma la desviación estándar sólo como una primera aproximación de la incertidumbre absoluta, ya que hay otros factores relacionados con la incertidumbre que están fuera de los objetivos de este curso.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

llave abierta. Además, comprobar que no escape agua por la llave para lo cual debe observarse que no varíe el menisco el cual deberá quedar en la marca de 0.00mL.

Transferir lentamente 10 mL de agua al matraz aforado de 50 mL, previamente pesado, y tapar rápidamente para evitar pérdidas por evaporación. Pesarse el matraz y su contenido; la diferencia entre esta masa y el valor del matraz vacío proporciona la masa del agua transferida. Se repite el procedimiento extrayendo otros dos volúmenes de agua (hasta un volumen total de 20 y 30 mL)¹¹ y se corrige el peso medido. Para cada juego de datos se corrige el peso observado utilizando la tabla

anexa Para fines prácticos la corrección de volumen que ha de aplicarse a cada lectura de la bureta es la diferencia entre el volumen real (obtenido después de la corrección) y el volumen leído en las marcas de la bureta. La calibración por duplicado debe concordar dentro de ± 0.02 mL. A título de ejemplo, a continuación se muestran los resultados obtenidos en la verificación¹² de una bureta de 50.00 mL de clase A realizada a una temperatura de 20°C¹³. La tolerancia marcada por el fabricante es de 0.05 mL

Medidas efectuadas con diferencias de volumen de 1 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
1	0.9240	0.9266	-0.0734
2	1.9203	1.9257	-0.0743
3	2.9884	2.9978	-0.0022
4	3.9315	3.9425	-0.0575
5	4.9395	4.9533	-0.0467
6	6.0295	6.0464	0.0464
7	7.0202	7.0399	0.0399
8	7.9470	7.9693	-0.0307
mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
9	8.9844	9.0096	0.0096
10	9.9484	9.9763	-0.0237
11	10.9775	11.0082	0.0082
			s= 0.0579

Medidas efectuadas con diferencias de volumen de 5 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
5	5.0237	5.0378	0.0378
10	10.0525	10.0806	0.0806

¹¹ Este procedimiento ha sido simplificado por razones de tiempo ya que la calibración de la bureta requiere hacer extracciones de un número mayor de volúmenes

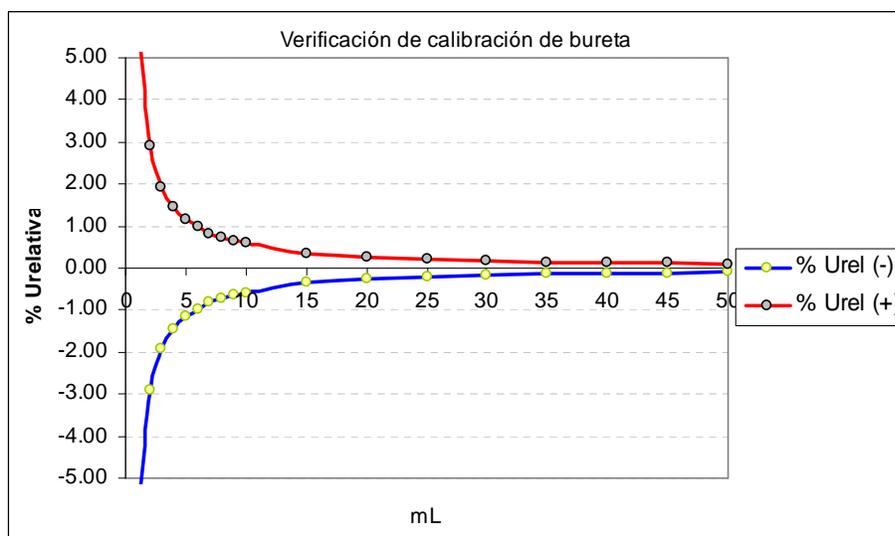
¹² Realización experimental por la profa. Adelina Pasos

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

15	15.0831	15.1253	0.1253
20	20.0610	20.1172	0.1172
25	25.0303	25.1004	0.1004
30	29.9633	30.0472	0.0472
35	35.0129	35.1109	0.1109
40	39.9313	40.0431	0.0431
45	44.9508	45.0767	0.0767
50	50.0204	50.1605	0.1605
			s=0.0502

Una vez obtenido los volúmenes corregidos se calcula la desviación estándar en el intervalo de trabajo verificado y ese valor se toma como la incertidumbre. En este caso la incertidumbre en el intervalo de 1 a 10 mL es de 0.0579mL y en el de 5 a 50mL es de 0.0502mL; para calcular la incertidumbre relativa se divide este valor entre el volumen medido correspondiente.

Por ejemplo, si se usara un volumen de 1 mL en una titulación, la incertidumbre relativa sería de 0.0579mL, si se gastara un volumen de 10 mL la incertidumbre relativa sería de 0.0058mL, si se gastaran 45mL la incertidumbre relativa sería de 0.0011. Al representar gráficamente la incertidumbre relativa con los resultados obtenidos, se obtiene la siguiente gráfica:



La gráfica nos muestra que a mayor volumen utilizado en una titulación, la incertidumbre relativa es menor, quiere decir que si gastamos un volumen entre 1 y 15 mL la incertidumbre relativa es mucho mayor que si se gasta un volumen de 30mL, por eso a manera de buenas prácticas de laboratorio es recomendable gastar las $\frac{3}{4}$ partes de la bureta (aprox.37.5 mL), en la que se observa que la incertidumbre relativa es muy pequeña. Cabe mencionar que en este ejemplo se calibró la bureta en todo el intervalo de medición; sin embargo, en métodos de rutina en la que ya se tienen los protocolos de trabajo establecidos en los laboratorios de ensayo, sólo se verifican 3 ó 4 puntos de tal manera que quede en medio el volumen que siempre se espera gastar.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Ejemplo de incertidumbre de una lectura de bureta

El volumen vertido por una bureta es la diferencia entre la lectura final y la inicial. Suponiendo que la incertidumbre de cada lectura es ± 0.05 mL, ¿qué incertidumbre tiene el volumen vertido?

SOLUCION: Supongamos que la lectura inicial es 0.05 (± 0.05 ml) y lectura final 17.88 (± 0.05 ml). El volumen vertido es la diferencia entre $17.88 - 0.05 = 17.83$; puesto que se requieren dos lecturas (independientemente de cuáles sean las lecturas inicial y final) y si la incertidumbre de cada una de ellas es ± 0.05 mL se requiere calcular una incertidumbre combinada U.

$$U_c = \sqrt{(0.05)^2 + (0.05)^2} = 0.07$$

por tanto, la incertidumbre del volumen vertido es ± 0.07 ml, (calculada como una incertidumbre combinada) y la incertidumbre relativa para este volumen es:

$$U = 17.83 \sqrt{\left(\frac{0.070}{17.83}\right)^2} = 0.069 \text{ mL}$$

Y el resultado para el volumen

$$V = 17.83 \pm (k * 0.069)$$

k= 2 para un 95 % de probabilidad

Calibración de matraz volumétrico.

Para la calibración del matraz volumétrico se requiere conocer la masa del agua contenida en el mismo (diferencia entre el matraz lleno y el vacío y seco). El tratamiento de los volúmenes y masas medidas es igual al de la pipeta y bureta .

Bibliografía

- Harris, Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis 7/e*, 2007, W.H. Freeman
- [http://www.simet.gob.mx/Guas%20Tcnicas/CALIBRACION%20volumen%20mtodo%20gr av.](http://www.simet.gob.mx/Guas%20Tcnicas/CALIBRACION%20volumen%20mtodo%20gr%20av)

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

APENDICE

María Antonia Dosal
Marzo 2007

Cifras significativas

El término cifras significativas se conoce también como dígitos significativos e indica la confiabilidad de un valor numérico. El número de cifras significativas es el número de dígitos más un dígito estimado que se pueda usar con confianza..

Por ejemplo, al afirmar que la medición de cierta longitud dio como resultado 15.4 cm, se quiere decir que sobre el valor de 15 cm. tenemos plena certeza, mientras que el 4 decimal es un tanto ambiguo y está afectado por cierto error. Lo único que se puede decir con seguridad es que el valor obtenido está más cerca de 15 cm. que de 16 cm. Acerca de las centésimas no se dice nada. No sabemos si el resultado de la medición es 15.42 cm. ó 15.38 cm., pero sí que este valor se encuentra entre 15,3 cm. y 15,5 cm., presentándose entonces una incertidumbre total de 0..1 cm. Como vemos no es lo mismo escribir 15.4 cm. que escribir 15.40 cm. ya que en este caso estamos afirmando que conocemos la longitud con una exactitud de hasta una centésima, (que es diez veces más exacto que en el caso anterior) y así, la incertidumbre es ya de una milésima de centímetro, es decir el valor de la longitud se encuentra entre 15.395 cm. y 15.405 cm. Las dos cifras 15.4 cm. y 15.40 cm. implican métodos e instrumentos de medida que pueden ser diferentes. Debe considerarse que los ceros no son siempre cifras significativas ya que pueden usarse solo para ubicar el punto decimal. 15.4 cm. puede expresarse de varias formas:

$$15.4 \text{ cm} = 154 \text{ mm} = 0.154 \times 10^2 \text{ cm} = 0.154 \text{ mm} = 0.000154 \text{ km}$$

En cualquier caso únicamente se tienen 3 cifras significativas

Cuando se incluyen ceros en números muy grandes, no se ve claro cuántos ceros son significativos si es que los hay.

La exactitud de los datos obtenidos en un experimento depende tanto de los instrumentos de medida como de la calidad del experimentador. Por cuanto todo instrumento de medida tiene un límite de sensibilidad, es lógico pensar que al medir, por ejemplo la masa con una báscula de baño, es imposible obtener una exactitud de centésimas o milésimas de gramos. El correcto manejo de los datos obtenidos en un experimento, en cuanto a su precisión se refiere, se trabaja con las cifras significativas.

En el ejemplo antes mencionados, todo el bloque de cifras contiene la misma información desde el punto de vista experimental. Se dice por lo tanto que todas ellas tienen el mismo número de cifras significativas (tres en este caso) compuesta de dos dígitos ciertos (15) y uno afectado por la incertidumbre (el 4 decimal).

Sin embargo el número total de dígitos no representa necesariamente la precisión de la medición. Por ejemplo la población de una ciudad se reporta con seis cifras como 260 000 . Esto puede significar que el valor verdadero de la población yace entre 259 999 y 260 001 los

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

cuales tienen seis cifras significativas. En realidad lo que significa es que la población está más cerca de 260 000 que de 250 000 ó de 270 000 . En notación decimal: 26×10^4 ó $2,6 \times 10^5$.

Identificación de cifras significativas

Cuando se escribe un dato usando cifras significativas

1. Todas las cifras escritas comprendidas entre 1-9 son significativas,
2. Los ceros a la izquierda nunca son significativos, independientemente de que estén en la parte entera o en la parte decimal del número (p. ej. los dos primeros ceros de 0.082058 no son significativos).
3. Los ceros intermedios (0.082058) son significativos
4. Los ceros finales de un dato real (14.00) son significativos
5. Los ceros finales de un dato entero (300) no son significativos; si se desea expresar que son significativos, se convierte el dato en real añadiendo un punto (300.) o se expresa en notación de mantisa y potencias de diez (3.00×10^2)

Ejemplo

Dato	0.082058	14.00	14	6.2×10^4	6.200×10^4
Número de cifras significativas	5	4	2	2	4

CIFRAS SIGNIFICATIVAS DE UN RESULTADO

En general durante cualquier sesión de laboratorio se toman datos de diferentes variables físicas y después se efectúan con estas diversas operaciones matemáticas el fin de hallar el valor de otra variable. A continuación se dan algunas sugerencias sobre como manipular los datos obtenidos experimentalmente para que la respuesta final quede expresada en forma correcta.

Operaciones intermedias:

No perder cifras significativas en las operaciones intermedias. Esto se asegura si todas las operaciones intermedias se hacen con una o dos cifras más de las realmente significativas.

Multiplicaciones y divisiones El resultado de una operación de multiplicación, división o elevación a una cierta potencia tiene usualmente el mismo número de cifras significativas que la cantidad de la operación que tenga el menor número de cifras significativas.

P. ejemplo : $2.62/8.14732116=0.322$

El número de cifras significativas del resultado es el del dato de menor número de cifras significativas.

Sumas y restas:

La última cifra significativa se obtiene por simple inspección visual y tendrá la imprecisión debida al que sea más incierto

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Por ejemplo $2212.342 + 5.6 = 2217.9$ Obsérvese que (aunque 5.6 son solo dos cifras significativas) el resultado tiene cinco pero únicamente una decimal

Redondeo

A continuación se exponen las normas para redondear un número cualquiera a un número dado de cifras significativas.

1) La última cifra retenida se incrementa en 1 si el primer dígito descartado es mayor que 5 .

Ejemplo:

Número original	Redondeo a dos cifras	OBSERVACIONES
1.86	1.9	
1.869	1.9	1.87 tres cifras)
1.96	2.0	
1.960	2.0	2.00
9.96	10	10.0

2) Si el dígito descartado es menor que 5 entonces el retenido no se altera.

Ejemplo:

Número original	Redondeo a dos cifras	a tres cifras
1.84	1.8	1.84
1.849	1.8	1.85
1.842	1.8	1.84
1.80	1.8	1.80
1.809	1.8	1.81

3) Cuando el primer dígito descartado es justamente 5 y no existen otros dígitos a su derecha (por ejemplo redondear a 3 cifras 41,75 ó 3,865) o si hay solamente ceros (por ejemplo redondear a tres cifras 41,7500 ó 9,7250) entonces el número retenido se aumenta en 1 sólo si al hacerlo se convierte en par.

Ejemplo:

Número original	Redondeo a dos cifras
1.35	1.4
1.350	1.4
1.55	1.6

4) Si el número descartado es justamente 5 y hay a su derecha dígitos diferentes de cero, entonces el último retenido se aumenta en 1.

Ejemplo

Número original	Redondeo a dos cifras
1.9451	1.95

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

1.94510	1.95
1.94501	1.95

APENDICE.

Rebeca M. Sandoval Márquez.¹⁴
Octubre 2007

EXPONENCIALES Y LOGARITMOS EN QUÍMICA ANALÍTICA.

Teniendo en cuenta la utilización constante de exponenciales, logaritmos y operaciones con estas notaciones en Química Analítica, revisaremos algunos conocimientos básicos y definiciones. A continuación se mostrarán ejemplos y se propondrán ejercicios aplicables a la resolución de problemas.

Notación exponencial.

Se utiliza un exponente cuando se indica un proceso de multiplicación repetida o de división: De esta manera:

$$2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4 = 16$$

El número 4 es la potencia, y es el "exponente" del número 2, llamado base.

Por otro lado, si la operación fuera:

$$\frac{1}{2 \times 2 \times 2 \times 2} = \frac{1}{2^4} = 2^{-4} = 0.0625$$

El 2^4 , estaría en el denominador y el exponente "4", cambia de signo al colocar la base "2" en el numerador. Este operación se representa en los siguientes ejemplos:

$$8^6 = \frac{1}{8^{-6}} \quad 7^{-5} = \frac{1}{7^5} \quad \frac{10^{-6}}{10^3} = \frac{1}{10^3 \times 10^6}$$

y en forma general:

$$a^{-b} = \frac{1}{a^{+b}}$$

Exponentes fraccionarios y raíces.

Los exponentes fraccionarios indican la operación de extraer una raíz a la base:

$$5^{1/3} = \sqrt[3]{5} \quad 625^{1/4} = \sqrt[4]{625} = 5$$

y en forma general: $A^{1/b} = \sqrt[b]{A}$

Pero no siempre los exponentes fraccionarios son del tipo $1/3$, $1/4$ ó $1/b$, sino $2/3$, $3/4$ ó c/b , en estos casos se tendrá:

$$5^{2/3} = (5^2)^{1/3} = \sqrt[3]{5^2} \quad 625^{3/4} = (625^3)^{1/4} = \sqrt[4]{625^3}$$

y en forma general $A^{c/b} = (A^c)^{1/b} = \sqrt[b]{A^c}$

¹⁴ Este apéndice será incluido en una nueva edición del libro Equilibrios en Disolución en Química Analítica. Teoría, ejemplos y ejercicios.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Exponenciales en multiplicaciones y divisiones

La multiplicación y la división de números exponenciales que tengan la misma base se efectúa sumando o restando los exponentes, a continuación se dan tres ejemplos:

Ejemplo 1

$$5^2 \times 5^{-4} \times 5^8 = 5^{2-4+8} = 5^{+6} = 15,625$$

Ejemplo 2

$$10^{3.2} \times 10^{-5.28} = 10^{3.2-5.28} = 10^{-2.08}$$

Ejemplo 3

$$\left\{ \frac{10^{2.7} \times 10^{\frac{5}{6}}}{10^{\frac{3}{5}} \times 10^{-2}} \right\} = 10^{(2.7 + \frac{5}{6} - \frac{3}{5} + 2)} = 10^{4.933} = 10^{\frac{81}{30} + \frac{25}{30} - \frac{18}{30} + \frac{60}{30}} = 10^{\frac{148}{30}} = 10^{\frac{74}{15}} = \sqrt[15]{10^{74}} = 85,769.59$$

LOGARITMOS

Un logaritmo es el exponente al que es necesario elevar la base de los logaritmos para que se obtenga el número deseado. Por ejemplo, si la base de los logaritmos es el número "a" (un número cualquiera), N un cierto número y "b" su logaritmo, significa que "a" debe elevarse al número "b" para obtener el número "N":

$$\log_a N = b$$

$$a^b = N$$

Las bases más comunes para los logaritmos son: 10 (logaritmos base 10) y "e"=2.7183, base de los llamados "logaritmos naturales". Si la base es 10, los logaritmos de los múltiplos y submúltiplos de 10 son los siguientes:

Número	logaritmo	exponente
1	0	$10^0=1$
10	1	$10^1=10$
100	2	$10^2=100$
1000	3	$10^3=1000$
10,000	4	$10^4=10,000$
100,000	5	$10^5=100,000$
1000,000	6	$10^6=1000,000$

Número	logaritmo	exponente
0.1	-1	$10^{-1}=0.1$
0.01	-2	$10^{-2}=0.01$
0.001	-3	$10^{-3}=0.001$
0.0001	-4	$10^{-4}=0.0001$
0.00001	-5	$10^{-5}=0.00001$
0.000001	-6	$10^{-6}=0.000001$

Puesto que los logaritmos son exponentes es posible anotar los logaritmos de productos y de cocientes de la forma siguiente:

logaritmo	exponente
-----------	-----------

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

log AB=logA+logB logaritmo de un producto=suma de los logaritmos	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$ logaritmo de un cociente= diferencia de los logaritmos.	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$
$\log A^n = n \log A$	

En primer lugar seleccionaremos un número expresado en notación científica:

logaritmo	Cifras significativas del número	Cifras significativas de los decimales del logaritmo (las mismas que el número)
$\log 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$	2	2
$\log 6.70 \times 10^{-4} = -3.174$	3	3
$\log 6.700 \times 10^{-4} = -3.1739$	4	4

Logaritmos naturales.

Cuando la base de los logaritmos es el número $e=2.7183$, se dice que los logaritmos son naturales y la abreviatura **Log N**, se anota con mayúscula, o **ln N**, o **log_e N**

$$\text{Log } N = \ln N = \log_e N$$

Así como:

$$\log_{10} 10 = \log 10 = 1 \quad \text{y} \quad 10^1 = 10$$

Entonces:

$$\ln 10 = 2.303 \quad \text{y} \quad e^{2.303} = 10$$

$$\ln N = 2.303 \log_{10} N$$

El valor de los logaritmos naturales se obtiene en las calculadoras, pero si esta función no la tuviese la calculadora, se puede calcular con: $\ln N = 2.303 \log_{10} N$.

Uso de logaritmos y antilogaritmos en química analítica

Los logaritmos y las expresiones exponenciales son muy utilizadas en Química Analítica, baste recordar que el pH corresponde, por su definición más conocida, al logaritmo negativo o cologaritmo de la "concentración" de iones hidrógeno expresada en mol/L. Por ello, es conveniente para un alumno de esta disciplina conocer el manejo de estos operadores matemáticos.

Si bien las operaciones en las que intervienen logaritmos son muy amplias, sólo revisaremos las más frecuentes en Química Analítica.

Es recomendable aprenderse de memoria los logaritmos de los números naturales del 1 al 10, dado su uso constante en cálculos aproximados. Tomaremos en cuenta lo siguiente para facilitar el aprendizaje: el $\log 1=0$ y el $\log 10=1$, **por tanto los logaritmos de números comprendidos entre 1 y 10, se encontrarán entre 0 y 1.**

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$\log 1=0$	$\log 1=0$
$\log 2= 0.3$	$\log 2= 0.3$
$\log 3=0.48$	$\log 3=0.48$
$\log 4=\log (2 \times 2)=\log 2+\log 2=0.3+0.3=0.6$	$\log 4=0.6$
$\log 5=\log\left(\frac{10}{2}\right)=\log 10-\log 2=1-0.3=0.7$	$\log 5=0.7$
$\log 6=\log(2 \times 3)=\log 2+\log 3=0.3+0.48=0.78$	$\log 6=0.78$
$\log 7= 0.84$	$\log 7= 0.84$
$\log 8=\log(2 \times 2 \times 2)=\log 2^3=\log 2+\log 2+\log 2=0.3 \times 3=0.9$	$\log 8= 0.9$
$\log 9=\log (3 \times 3)=\log 3^2=\log 3+\log 3=2 \times 0.48=0.96$	$\log 9=0.96$
$\log 10=1$	$\log 10=1$

Los logaritmos que se sugiere se aprendan de memoria son los de los números del 1 al 10, pues conociéndolos, pueden realizarse cálculos del siguiente tipo:

$$56=7 \times 8=10^{0.84} \times 10^{0.9}=10^{1.74}$$

$$5.6=56 \times 10^{-1}=7 \times 8 \times 10^{-1}=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^{-1}=10^{0.74}$$

$$0.56=56 \times 10^{-2}=7 \times 8 \times 10^{-2}=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^{-2}=10^{-0.26}$$

$$0.056=56 \times 10^{-3}=7 \times 8 \times 10^{-3}=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^{-3}=10^{-1.26}$$

$$560=56 \times 10^1=7 \times 8 \times 10^1=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^1=10^{2.74}$$

$$5600=56 \times 10^2=7 \times 8 \times 10^2=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^2=10^{3.74}$$

$$56000=56 \times 10^3=7 \times 8 \times 10^3=10^{0.84} \times 10^{0.9} \times 10^3=10^{4.74}$$

El siguiente ejercicio está resuelto utilizando los conocimientos anteriores:

$$\log \left\{ \frac{(6.3)(1.2)}{(7.2)(2.1)} \right\} = ?$$

$$6.3=7 \times 9 \times 10^{-1}=10^{0.84} \times 10^{0.96} \times 10^{-1}=10^{0.8}$$

$$1.2=3 \times 4 \times 10^{-1}=10^{0.48} \times 10^{0.6} \times 10^{-1}=10^{0.08}$$

$$7.2=8 \times 9 \times 10^{-1}=10^{0.9} \times 10^{0.96} \times 10^{-1}=10^{0.86}$$

$$2.1=3 \times 7 \times 10^{-1}=10^{0.48} \times 10^{0.84} \times 10^{-1}=10^{0.32}$$

$$\log \left\{ \frac{(6.3)(1.2)}{(7.2)(2.1)} \right\} = \log \left\{ \frac{(10^{0.8})(10^{0.08})}{(10^{0.86})(10^{0.32})} \right\} = \log 10^{0.8+0.08-0.86-0.32} = \log 10^{-0.3} = \log \frac{1}{10^{0.3}} = \log \frac{1}{2} = -0.3$$

En este caso intervienen únicamente las operaciones de multiplicación y división. Se usan entonces las propiedades de los logaritmos: **el logaritmo de un producto es igual a la suma de los logaritmos de los factores de dicho producto**; análogamente, el logaritmo de un cociente es igual a: **la resta del logaritmo del dividendo menos el logaritmo del divisor**. Utilizando simultáneamente estas dos propiedades se llega al último resultado.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Este otro caso aborda una situación similar a la anterior y es muy parecido a los casos que se verán de equilibrio químico

$$\log\left(\frac{(0.7)^2(0.49)}{(0.333)(0.02)^2}\right) = \log 10^x = 2 \log 0.7 + \log 0.49 - \log 0.333 - 2 \log 0.02$$

Encontramos los valores de los logaritmos:

$$2 \log(0.7) = 2 \log(7 \times 10^{-1}) = 2[\log 7 + \log 10^{-1}] = 2[0.84 - 1] = 2[-0.16] = -0.32$$

$$\log(0.49) = \log(7 \times 7 \times 10^{-2}) = \log 7 + \log 7 + \log 10^{-2} = 0.84 + 0.84 - 2 = -0.32$$

$$\log(0.333) = \log(1/3) = \log(1) - \log(3) = 0 - 0.48 = -0.48$$

$$2 \log(0.02) = 2 \log(2 \times 10^{-2}) = 2[\log 2 + \log 10^{-2}] = 2[0.3 - 2] = 2(-1.7) = -3.4$$

x=3.24

$$\log\left(\frac{(0.7)^2(0.49)}{(0.333)(0.02)^2}\right) = (-0.32) + (-0.32) - (-0.48) - (-3.4) = 3.24 = \log 10^{3.24} = \log 1,737.80$$

Nota: las constantes de equilibrio se expresan, generalmente, como potencias de "10", y en este ejemplo la constante sería $K=10^{3.24}$ ó $\log K=3.24$

Ejercicios:

I). Resuelva los siguientes ejercicios factorizando los números y recurriendo a los logaritmos del 1 al 10, que se han propuesto para su memorización. Calcular "x", "y" y "z":

- $\log [(256 \times 72) / 6.4] = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log (3^8 / 5.6^5) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log (0.032 / 0.16)^3 = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log [(0.049)(0.32)] = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log [(3.6 \times 10^{-6}) \times (7.2 \times 10^{-4})] - \log (6.4 \times 10^{-6}) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log [(2.7)^5] / \log (4.5^2) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log (\log (\log (1200))) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log (2 \log (2)) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log (4.8^2 / 6.3) = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log [3 \log (1.2 / 3.2)] = \log (x) = \log 10^y = z$
- $\log [\log (360)] = \log (x) = \log 10^y = z$
- $[\log (2.3 \times 10^{-3})] \times [\log (1.6 \times 10^{-2})] = \log (x) = \log 10^y = z$

II) Expresar como potencias de 10, o lo que le sea solicitado:

- | | | |
|--------------------------------|--|---|
| a) $(3)^3 = 10^x$ | f) $(6^2)^4 = 6^y = 10^x$ | k) $\frac{1}{\sqrt[3]{x^5}} = x^z = 10^n$ |
| b) $(4)^{-1} = 10^x$ | g) $(3^2) / (3^{-2}) = 3^y = 10^x$ | l) $0.000007 \times 0.0004 = 28 \times 10^x$ |
| c) $7 \times 10^{-3} = 10^x$ | h) $2^{-2} = 10^x$ | m) $0.00003 \times 6.022 \times 10^{23} = 10^x$ |
| d) $(6 / 10^{-2}) = 10^x$ | i) $15^{2/3} = \sqrt[3]{15^x}$ | n) $10^{-7} \times 6.022 \times 10^{23} = 10^x$ |
| e) $23^5 / 23^6 = 23^y = 10^x$ | j) $49^{-3/2} = \sqrt[2]{49^x} = 10^z$ | o) $1.6 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} = 10^x$ |

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

III) Expresar como potencias de 10:

a) $10^{0.3} + 10^{0.84} = 10^{X(15)}$

b) $10^{0.48} + 10^{0.7} = 10^X$

c) $10^{1.25} + 10^{0.48} = 10^{X(17)}$

d) $10^{3.4} - 10^{-3.4} = 10^X$

e) $(2 \times 10^{-4}) + (6 \times 10^{-2}) = 10^X$

f) $(-0.514) = 10^{X(16)}$

g) $(3/4) = 10^X$

h) $\sqrt[5]{8.45^{3.6}} = 10^X$

i) $[(14.5)^4]^{0.25} = 10^X$

j) $\frac{\sqrt[2]{2}}{2} = 10^X$

IV) Expresar en forma decimal:

a) $10^{0.756} =$

b) $10^{-0.65} =$

c) $10^{-4.65} =$

d) $(10^{-5.63})^3 =$

e) $[(10^{0.3})^{3.5}]^{3/5} =$

f) $10^{-12.5} =$

Nota: Usar la calculadora.

V) Expresar como potencia de 10. Usar la calculadora.

$$\frac{(10^{1.32})^{\frac{2}{5}} + (10)^{0.84}}{(10^{0.8})^{\frac{3}{2}} + (10)^{2.3}} = 10^X$$

Aproximaciones: El siguiente procedimiento se recomienda para estudiantes que manejen bien las operaciones con logaritmos y para aquellos caso en que necesite hacerse una aproximación antes de realizar cálculos más cuidadosos.

Veamos el siguiente ejemplo:

$$10^{3.5} = 10^{3+0.5} = 10^3 \times 10^{0.5}$$

$$10^3 = 1000$$

$$10^{0.5} \cong 10^{0.48} \text{ y recordemos que } 10^{0.48} = 10^{\log 3} = 3$$

Entonces la expresión se convierte en $3 \times 1000 = 3000$

Calculado con calculadora tenemos que el valor es 3162 vs 3000 evaluado con aproximación.

Ahora para un ejemplo con exponente negativo: $10^{-6.5} = 10^{-7+0.5} = 10^{-7} \times 10^{0.5}$

Haciendo las mismas consideraciones que para el anterior ejemplo, tendremos:

$$10^{0.5} \cong 10^{0.48} \text{ y recordemos que } 10^{0.48} = 10^{\log 3} = 3$$

Entonces la expresión es igual a: $3 \times 10^{-7} = 3/10,000,000$

El valor obtenido con calculadora es 3.162×10^{-7} . Aunque también se aprecia una diferencia, en este caso, ésta es menos significativa, ya que las cantidades son de un orden muy bajo.

¹⁵ Para los ejemplos (a) y (b) de este ejercicio recuerde los logaritmos que memorizó.

¹⁶ Un número negativo puede considerarse el producto del mismo número pero con signo positivo multiplicado por (-1)

¹⁷ Para los ejercicios (c), (d), (f), (h) e (i), utilícese la calculadora.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Suponiendo que este dato se refiriera a la concentración de $[H^+]$ en una solución, es evidente que para muchos propósitos prácticos, 3×10^{-7} mol/L y 3.162×10^{-7} mol/L podrán manejarse como cantidades iguales. Todo dependerá de la exactitud deseada. En trabajos muy exactos, estos cálculos y aproximaciones no serán válidas, pero incluso entonces pueden servir como estimaciones.

Para números positivos, a veces se procede de una forma similar al usado para exponentes negativos:

$$10^{4.1} = 10^{5-0.9} = 10^5 / 10^{0.9} = 10^5 / 10^{\log 8} = (10^5) / 8 = (100\ 000) / 8 = 12500$$

Para un caso de suma o resta, se procede prácticamente de igual forma: primero se traducen los números involucrados, se efectúa la operación y, en caso de requerirse, se reconvierte el resultado en la forma de potencia. En muchos casos se puede hacer una aproximación adicional: si el orden de algún sumando es mucho menor al de los demás, digamos, en 4 ó 5 unidades, puede despreciarse:

$$\begin{aligned} (10^{3.6}) + (10^{4.9}) &= (10^{3+0.6}) + (10^{4+0.9}) = (10^3)(10^{0.6}) + (10^4)(10^{0.9}) \\ &= (10^3)(10^{\log 4}) + (10^4)(10^{\log 8}) = 4 \times 10^3 + 8 \times 10^4 \\ &= (0.4 \times 10^4) + (8 \times 10^4) = 8.4 \times 10^4 = 10^{\log 8.4} \times 10^4 \end{aligned}$$

Como 8.4 puede descomponerse en:

$$\begin{aligned} 3 \times 4 \times 7 \times 0.1 &= 8.4, \text{ entonces } \log 8.4 = \log(3 \times 4 \times 7 \times 0.1) \text{ y:} \\ 8.4 \times 10^4 &= 10^{\log 8.4} \times 10^4 = 10^{\log(3 \times 4 \times 7 \times 0.1)} \times 10^4 = 10^{0.48+0.6+0.84-1} \times 10^4 = 10^{0.92} \times 10^4 = 10^{4.92} \end{aligned}$$

Aproximaciones en química analítica.

Cuando en una operación matemática se encuentran cantidades que difieren mucho entre sí, es decir, cuando una es muy grande con respecto a otra, frecuentemente es posible despreciar algunas de las cantidades más pequeñas con objeto de simplificar la expresión. Esta situación ocurre frecuentemente en Química Analítica, en particular, en problemas relacionados con constantes de equilibrio.

Si bien son varias las aproximaciones que pueden hacerse, una de las más útiles es la siguiente:

$$(N + \epsilon) = N, \text{ cuando } N \gg \epsilon$$

Es decir, si en una suma intervienen sumandos tales que uno sea mucho mayor que otro, este segundo término puede eliminarse. Este razonamiento es igual de válido para una resta, en la cual se puede despreciar tanto el minuendo como el sustraendo. Sin embargo, es importante recordar que NO es válido para un producto ni un cociente, es decir, que una cantidad muy pequeña multiplicada o dividida por una grande no puede ser despreciada:

Por ejemplo:		Error porcentual
$3 + 0.00005 = 3.00005$	Aproximadamente 3	$(0.00005/3) \times 100 = 0.0017\%$
$2 - 0.0001 = 1.9999$	Aproximadamente 2	$(0.0001/2) \times 100 = 0.005\%$
$0.5 - 1000 = -999.5$	Aproximadamente -1000	$(0.5/1000) \times 100 = 0.050\%$
$3 \times 0.001 = 0.003$	No puede aproximarse a 3	¿¿99900%?? !!!
$4 / 0.02 = 200$	No puede aproximarse a 4	¿¿98%?? !!!

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

En esta tabla, el error porcentual se obtiene mediante la expresión siguiente:

$$\frac{\text{Valor real} - \text{aproximación}}{\text{Valor real}} \times 100$$

Valor real

En el caso de utilizar notación científica, es necesario poner atención a la potencia de 10 que se maneje. Se puede considerar que una cantidad es mucho menor y puede ser despreciada frente a otra si la diferencia de las potencias es del orden de 5:

$(2.43 \times 10^2) + (3 \times 10^{-4})$	<i>Aproximadamente 2.43×10^2</i>	$\frac{3 \times 10^{-4}}{2.43 \times 10^2} \times 100 = 0.0001\%$
$(5.6 \times 10^{-3}) + (9.3 \times 10^{-4})$	<i>No puede aproximarse a 5.6×10^{-3}</i>	$\frac{9.3 \times 10^{-4}}{5.6 \times 10^{-3}} \times 100 = \mathbf{16.6 \% !!!}$

En el segundo caso, la diferencia es de sólo un orden. Si se despreciara se obtendría un error relativo muy alto.

El criterio anterior puede cambiar, sin embargo, dependiendo del grado de exactitud que se maneja. Por lo demás, en un problema algebraico como los que se encuentran en Química Analítica lo común será no conocer ninguna de las cantidades, pero si pueden plantearse hipótesis respecto a la pequeñez de una, ésta, puede despreciarse y al término del problema, una vez encontrado su valor, verificar que era efectivamente menor.

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Ejercicios.

A. En los siguientes problemas, se supone $N \gg \varepsilon$, y con ese criterio simplifíquense las expresiones.

$$\text{Ejemplo: } S = \frac{(N - \varepsilon)}{\varepsilon(\varepsilon + 2N)} \approx \frac{(N - \varepsilon)}{\varepsilon(2N)} = \frac{N}{\varepsilon(2N)} = \frac{N}{2\varepsilon N} = \frac{1}{2\varepsilon}$$

$$1. W = \frac{(N - \varepsilon)(\varepsilon + 3N)}{\varepsilon(N + \varepsilon)^2} \quad W = ?$$

$$2. Q\varepsilon = \frac{N(N + \varepsilon)}{\varepsilon + 4N^2} \quad Q = ?$$

$$3. Z = \frac{2(N + \varepsilon^2)}{(\varepsilon + 3N)^3} \quad Z = ?; \quad \varepsilon < 1^{(18)}$$

$$4. X = \frac{3 + \varepsilon}{\varepsilon - 6} + \frac{5 - \varepsilon^2}{\varepsilon + 3} \quad X = ?; \quad \varepsilon \ll 1$$

$$5. Y = \frac{(3\varepsilon + N)}{N(\varepsilon + N)} \quad Y = ? \quad 3\varepsilon \ll N^{(19)}$$

B. En las siguientes expresiones determine el valor de ε

- Sin aproximación (se requerirá resolver polinomios de 3er grado)
- Con aproximación.
- Compare ambos resultados y determine el error porcentual entre ellos.

$$\text{Ejemplo: } 10^{-3} = \frac{\varepsilon(\varepsilon - 1)}{3}$$

$$\text{Aproximación: } 10^{-3} = \frac{\varepsilon(\varepsilon - 1)}{3}, \Rightarrow 10^{-3} = \frac{-\varepsilon}{3}, \Rightarrow \varepsilon = -3 \times 10^{-3}$$

Real:

$$3 \times 10^{-3} = \varepsilon(\varepsilon - 1), \Rightarrow 3 \times 10^{-3} = \varepsilon^2 - \varepsilon, \Rightarrow \varepsilon^2 - \varepsilon - 3 \times 10^{-3} = 0, \Rightarrow \varepsilon = -2.99 \times 10^{-3}$$

$$\text{El error relativo es: } \frac{2.99 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-3}} \times 100 = 0.33\%$$

¹⁸ Si $\varepsilon < 1$, entonces $\varepsilon^2 \ll 1$

¹⁹ Si se tiene un producto de tipo $X\varepsilon$, donde ε es muy pequeño frente a un número N , en este caso sí se puede despreciar el producto, bajo condición de verificar posteriormente que en efecto $X\varepsilon \ll N$

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$$1. 10^{-4} = (\varepsilon + 2)\varepsilon^2$$

$$6. (3 - \varepsilon)x10^{-11} = \varepsilon(1 + \varepsilon)$$

$$2. (\varepsilon + 2) = \frac{(3 - \varepsilon)}{\varepsilon(10^3)}$$

$$7. 2.7x10^{-8} = \frac{(1 + \varepsilon)\varepsilon^2}{(2 - \varepsilon)}$$

$$3. 10^{-7} = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)^2}$$

$$8. \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2} = \frac{10^2 \varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

$$4. 3^{-9} = \frac{\varepsilon(\varepsilon - 5)}{(\varepsilon - 2)}$$

$$9. \frac{10^6 \varepsilon}{(\varepsilon - 2)} = \frac{(\varepsilon - 2)}{\varepsilon}$$

$$5. 10^{-6}(\varepsilon - 1) = \frac{\varepsilon}{(2 - \varepsilon)}$$

$$10. 10^{-3} = \frac{\varepsilon(2 + \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)}$$

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Resultados de los ejercicios propuestos

Ejercicio I

I). Resuelva los siguientes ejercicios factorizando los números y recurriendo a los logaritmos del 1 al 10, que se han propuesto para su memorización. Calcular “x”, “y” y “z”:

$$\begin{aligned} \text{a) } \log \frac{256 \times 72}{6.4} &= \log 256 + \log 72 - \log 6.4 = \log 4^4 + \log 9 + \log 8 - \log 64 \times 10^{-1} \\ &= 4\log 4 + \log 9 + \log 8 - \log 8^2 - \log 10^{-1} = 4\log 4 + \log 9 + \log 8 - 2\log 8 - \log 10^{-1} \\ &= 4(0.6) + (0.95) - (0.9) + 1 = 2.4 + 0.95 - 0.9 + 1 \\ &= 3.45 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: 3.4593}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \log \frac{3^8}{5.6^5} &= \log 3^8 - \log 5.6^5 = 8\log 3 - 5\log 5.6 = 8\log 3 - 5\log(7 \times 8 \times 10^{-1}) \\ &= 8\log 3 - 5(\log 7 + \log 8 + \log 10^{-1}) = 8(0.48) - 5(0.84 + 0.9 - 1) \\ &= 0.076 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: 0.07602}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } \log \left(\frac{0.03}{2} \right)^3 &= 3\log \frac{0.032}{0.16} = 3(\log 0.032 - \log 0.16) = 3(\log 8 \times 4 \times 10^{-3} - \log 8 \times 2 \times 10^{-2}) \\ &= 3(\log 8 + \log 4 + \log 10^{-3} - \log 2 - \log 8 - \log 10^{-2}) = 3(0.6 - 0.3 - 1) \\ &= -2.1 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: -2.0979}$$

$$\begin{aligned} \text{d) } \log \frac{0.049}{0.32} &= \log 0.049 - \log 0.32 = \log(7 \times 7 \times 10^{-3}) - \log(4 \times 8 \times 10^{-2}) \\ &= \log 7 + \log 7 + \log 10^{-3} - \log 4 - \log 8 - \log 10^{-2} = 2(0.84) - 3 - 0.6 - 0.9 + 2 \\ &= -0.82 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: -0.8149}$$

$$\begin{aligned} \text{e) } \log(3.6 \times 10^{-6})(7.2 \times 10^{-4}) - \log 6.4 \times 10^{-6} &= \log(6^2 \times 10^{-7}) + \log(8 \times 9 \times 10^{-5}) - \log(8^2 \times 10^{-7}) \\ &= 2\log 6 + \log 10^{-7} + \log 8 + \log 9 + \log 10^{-5} - 2\log 8 - \log 10^{-7} \\ &= 2\log 6 - \log 8 + \log 9 + \log 10^{-5} = 2(0.78) - 0.9 + 0.95 - 5 \\ &= -3.39 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: -3.3925}$$

$$\begin{aligned} \text{f) } \log 2.7^5 &= 5\log 2.7 = 5\log(3 \times 9 \times 10^{-1}) = 5(\log 3 + \log 9 + \log 10^{-1}) = 5(0.48 + 0.95 - 1) \\ \log 4.5^2 &= 2\log 4.5 = 2\log(5 \times 9 \times 10^{-1}) = 2(\log 5 + \log 9 + \log 10^{-1}) = 2(0.7 + 0.95 - 1) \\ &= 1.65 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: 1.6509}$$

$$\begin{aligned} \text{g) } \log(\log(\log(1200))) &= \log(\log(\log(6 \times 2 \times 10^2))) = \log(\log(\log 6 + \log 2 + \log 10^2)) \\ &= \log(\log(0.78 + 0.3 + 2)) = \log(\log(3.08)) = \log(\log(3)) = \log 0.48 \\ &= \log(6 \times 8 \times 10^{-2}) = \log 6 + \log 8 + \log 10^{-2} = 0.78 + 0.9 - 2 \\ &= -0.32 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: -0.311}$$

$$\begin{aligned} \text{h) } \log(2\log 2) &= \log(\log 4) = \log 0.6 = \log 6 \times 10^{-1} = \log 6 + \log 10^{-1} = 0.78 - 1 \\ &= -0.22 \end{aligned} \quad \text{Calculadora: -0.2203}$$

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

$$\begin{aligned}
 \text{i) } \log 4.8^{-2} &= \log 4.8^{-2} - \log 6.3 &= -2\log 4.8 - \log 6.3 &= -2\log(6 \times 8 \times 10^{-1}) - \log(7 \times 9 \times 10^{-1}) \\
 & & & \\
 6.3 &= -2(\log 6 + \log 8 + \log 10^{-1}) - \log 7 - \log 9 - \log 10^{-1} &= -2(0.78 + 0.9 - 1) - 0.84 - 0.95 + 1 \\
 &= -2.15 & & \text{Calculadora: } -2.161
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{j) } \log(3 \log 3.2) &= \log 3 + \log(\log 3.2) &= 0.47 + \log(\log 3.2 - \log 1.2) \\
 1.2 & & \\
 &= .47 + \log(\log 8 \times 4 \times 10^{-1} - \log 4 \times 3 \times 10^{-1}) &= .47 + \log(\log 8 + \log 4 + \log 10^{-1} - \log 4 - \log 3 - \log 10^{-1}) \\
 &= 0.47 + \log(0.9 - 0.48) &= 0.47 + \log(0.42) &= 0.47 + \log(6 \times 7 \times 10^{-2}) \\
 &= 0.47 + \log 6 + \log 7 + \log 10^{-2} &= 0.47 + 0.78 + 0.84 - 2 \\
 &= 0.09 & & \text{Calculadora: } 0.106
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{k) } \log(\log 360) &= \log(\log 6^2 \times 10) = \log(\log 6^2 + \log 10) &= \log(2\log 6 + \log 10) \\
 &= \log(2.56) = \log 4^4 \times 10^{-2} = 4\log 4 + \log 10^{-2} &= \log(2(0.78) + 1) \\
 &= 0.4 &= 4(0.6) - 2 & \text{Calculadora: } 0.407
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{l) } (\log 2.3 \times 10^{-3}) &= (\log 9 \times 5 \times 10^{-4}) &= (\log 9 + \log 5 + \log 10^{-4} - \log 2) \\
 (\log 1.6 \times 10^{-2}) &= (\log 4^2 \times 10^{-3}) &= (2)(2\log 4 + \log 10^{-3}) \\
 &= (0.95 + 0.7 - 4 - 0.3)(2(0.6) - 3) &= (-2.65)(-1.8) \\
 &= 4.77 & & \text{Calculadora: } 4.738
 \end{aligned}$$

Ejercicio II

II). Expresar como potencias de 10, o lo que le sea solicitado:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } 3^3 &= 10^{\log 3^3} = 10^{3\log 3} = 10^{3(0.48)} = 10^{1.44} \\
 \text{b) } 4^{-1} &= 10^{\log 4^{-1}} = 10^{-\log 4} = 10^{-0.6} \\
 \text{c) } 7 \times 10^{-3} &= 10^{\log 7} \times 10^{-3} = 10^{0.84} \times 10^{-3} = 10^{-2.16} \\
 \text{d) } 6/10^{-2} &= 10^{\log 6} \times 10^2 = 10^{0.78} \times 10^2 = 10^{2.78} \\
 \text{e) } 23^5/23^6 &= 23^{-1} = 10^{-\log 23} = 10^{-\log 8 \times 3} = 10^{-\log 8 - \log 3} = 10^{-0.9 - 0.48} = 10^{-1.38} \\
 \text{f) } (6^2)^4 &= 6^8 = 10^{8\log 6} = 10^{8(0.78)} = 10^{6.24} \\
 \text{g) } 3^2/3^{-2} &= 3^4 = 10^{4\log 3} = 10^{4(0.48)} = 10^{1.92} \\
 \text{h) } 2^{-2} &= 10^{-2\log 2} = 10^{-2(0.3)} = 10^{-0.6} \\
 \text{i) } 15^{2/3} &= \sqrt[3]{15^2} = 10^{2/3\log 15} = 10^{2/3\log 3 \times 5} = 10^{2/3(\log 3 + \log 5)} = 10^{2/3(0.48 + 0.7)} = 10^{0.78} \\
 \text{j) } 49^{-3/2} &= \left[\sqrt{49} \right]^{-3} = 7^{-3} = 10^{-3\log 7} = 10^{-3(0.84)} = 10^{-2.52} \\
 \text{k) } \frac{1}{\sqrt[3]{x^5}} &= x^{5/(1/3)} = x^{15} \\
 \text{l) } (7 \times 10^{-6})(4 \times 10^{-4}) &= 28 \times 10^{-10} = 10^{\log 28} \times 10^{-10} = 10^{\log 7 + \log 4} \times 10^{-10} = 10^{0.84 + 0.6 - 10} = 10^{-8.56} \\
 \text{m) } (3 \times 10^{-5})(6 \times 10^{23}) &= 18 \times 10^{18} = 10^{\log 18} \times 10^{18} = 10^{\log 3 + \log 6} \times 10^{18} = 10^{0.48 + 0.78 + 18} = 10^{19.26} \\
 \text{n) } 10^{-7} \times 6 \times 10^{23} &= 6 \times 10^{16} = 10^{\log 6} \times 10^{16} = 10^{0.78} \times 10^{16} = 10^{16.78} \\
 \text{o) } 1.6 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^{23} &= 9.6 \times 10^4 = 10^{\log 9.6} \times 10^4 = 10^{\log(8 \times 4 \times 3 \times 0.1) + 4} = 10^{(\log 8 + \log 4 + \log 3) + 3} = 10^{4.98}
 \end{aligned}$$

1. INTRODUCCIÓN AL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL

Ejercicio III

III) Expresar como potencias de 10:

a) $10^{0.3} + 10^{0.84} = 10^{\log 2} + 10^{\log 7} = 2 + 7 = 9 = 10^{\log 9} = 10^{0.95}$

b) $10^{0.48} + 10^{0.7} = 10^{\log 3} + 10^{\log 5} = 3 + 5 = 8 = 10^{\log 8} = 10^{0.9}$

c) $10^{1.25} + 10^{0.48} = 10^{4 \times 0.3125} + 10^{0.48} = 10^{4 \log 2} + 10^{\log 3} = 2^4 + 3 = 19 = 10^{\log 19} \cong 10^{\log 20} = 10^{\log 2 + \log 10} = 10^{0.3 + 1} = 10^{1.3}$

d) $10^{3.4} - 10^{-3.4} \cong 10^{3.4} = 10^{4 - 0.6} = 10^4 / 10^{0.6} = 10^4 / 10^{\log 4} = 10^4 / 4 = 2500$

e) $(2 \times 10^{-4}) + (6 \times 10^{-2}) \cong 6 \times 10^{-2} = 10^{\log 6} \times 10^{-2} = 10^{0.78} \times 10^{-2} = 10^{-1.22}$

f) $(-0.514) = -10^{\log 0.514} = -10^{\log(2 \times 0.8/3)} = -10^{\log 2 + \log 0.8 - \log 3} = -10^{\log 2 + \log 8 + \log 10^{-1} - \log 3} = -10^{0.3 + 0.9 - 1 - 0.48} = -10^{-0.28}$

g) $(3/4) = 10^{\log 3} / 10^{\log 4} = 10^{0.48} / 10^{0.6} = 10^{0.48 - 0.6} = 10^{-0.12}$

h) $8.45^{-3.6/5} = 10^{(3.6/5) \log 8.45} = 10^{(3.6/5)(0.926)} = 10^{0.66}$

i) $(14.5^4)^{0.25} = 14.5^{(4 \times 0.25)} = 14.5 = 10^{\log 14.5} = 10^{1.61}$

j) $(\sqrt{2})/2 = 2^{1/2}/2 = 2^{(1/2)-1} = 2^{-1/2} = 10^{-1/2 \log 2} = 10^{(-1/2)(0.3)} = 10^{-0.15}$