

Química Analítica: QYF301

Otoño 2022

Taller #1: UNIDAD I
25 de Marzo de 2022

Repaso de Conocimientos **Ejercicios de Estadística**

- **Profesor: Dr. Juan Matos Lale**
- **Laboratorio/Taller Dr. Alvaro Muñoz Castro**

Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas

Facultad de Ingeniería

Repaso de Conocimientos

Normas mínimas de seguridad en el laboratorio

mascarilla

guantes

Mascara
para gases



Delantal



Gafas de protección

Dentro de las normas del laboratorio esta el uso de implementos obligatorios, los que van a depender de las necesidades de la practica que se este realizando. Sin embargo, de uso permanente es el **delantal, pantalones largos y guantes**, mientras que el uso de “chalias” o sandalias esta prohibido.

Otras normas son: dejar limpio el lugar de trabajo, ya sea mesón, zona de balanzas, y lavadero.

VER CUIDADOSAMENTE EL VIDEO

<https://www.youtube.com/watch?v=XuK6SuhhgF8>

Química Analítica : Repaso de conocimientos fundamentales.

La química analítica proporciona los métodos y las herramientas necesarios para comprender nuestro mundo material, que implica responder a cuatro preguntas básicas acerca de una muestra de material:

- ¿Qué?
- ¿Dónde?
- ¿Cuánto?
- ¿Qué disposición, estructura o forma?

Y para dar respuesta a lo antes mencionado, se debe tener conocimiento sobre:

Técnica: Principio físico o químico que puede emplearse para analizar una muestra.

Método: modificación de la técnica para analizar una muestra a fin de hallar un analito dado en una matriz específica.

Procedimiento: Instrucciones escritas que señalan la forma de analizar una muestra.

Protocolo: conjunto de instrucciones escritas especificadas por un organismo para ejecutar la validación.

(www.acs-analytical.duq.edu/whatisanalyticalchem.html).

Química Analítica : Repaso de conocimientos fundamentales.

Se debe tener presente que experimentalmente los análisis que se pueden realizar en el área de química analítica, son de dos tipos:

ANÁLISIS CUALITATIVO: Tipo de análisis que **identifica los componentes** existentes en una sustancia.

ANÁLISIS CUANTITATIVO: Tipo de análisis que **proporciona las cantidades relativas** de dichos componentes.



En cada uno de los análisis antes mencionados, los conceptos desde el punto de vista analítico que se tienen que dominar son:

- **Especificidad**
- **Precisión - Repetibilidad**
- **Exactitud - Que tan real es el resultado**



Temas a tratar en este taller

- **Robustez - La capacidad del método al enfrentarse a cambios menores en el procedimiento y los reactivos.**
- **Linealidad - La capacidad del método para dar resultados precisos en todo el rango de los resultados esperados**
- **Límite de Detección: cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado**
- **Límite de Cuantificación: Es la menor concentración de analito que puede determinarse con cierta precisión y exactitud, bajo condiciones experimentales bien definidas.**

Especificidad:

Es la capacidad del método de medir específicamente el analito en presencia de los componentes presentes en la matriz analítica, inequívoca de impurezas, productos de degradación y/o excipientes, interferentes o componentes de la matriz. En este punto se pueden comparar los resultados con otro método analítico bien caracterizado.

Matriz analítica (La muestra, que contiene al analito): SE ANALIZA

Analito, sustancia de interés: SE DETERMINA

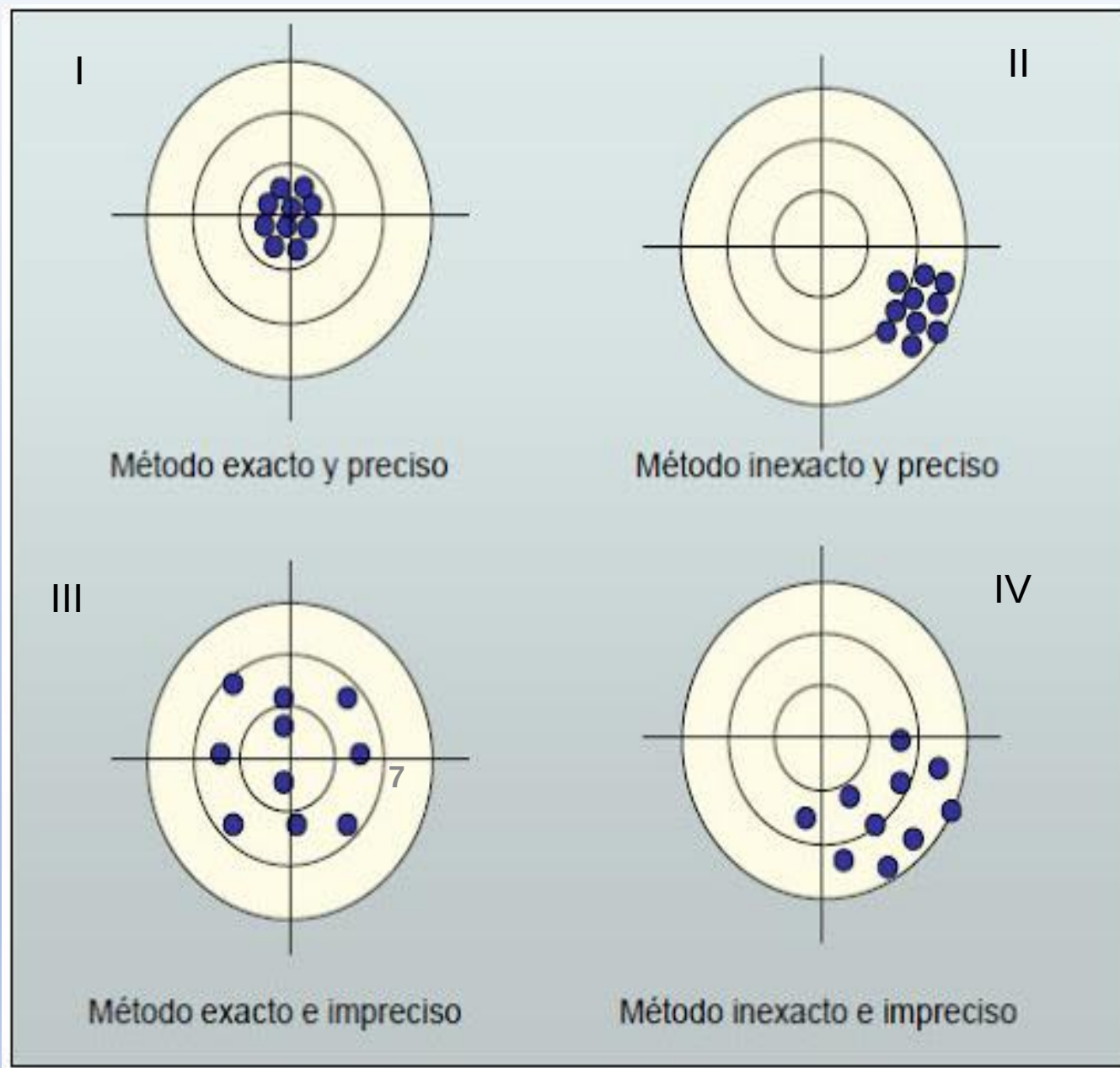
Método de medición: SE MIDE



Métodos Clásicos o de Análisis total:

Son aquellos en que la señal es proporcional a la cantidad absoluta del analito:

- **Métodos Gravimétricos:** permiten la determinación de la *masa de analito* o de algún compuesto relacionado químicamente con él
- **Métodos Volumétricos:** se mide el *volumen* de una disolución de reactivo (valorante), necesario para reaccionar con todo el analito
- **Métodos Instrumentales:** son aquellos métodos en que “*la señal*” es proporcional a la cantidad relativa (concentración) del analito:



Precisión y Exactitud

Preciso y Exacto: Corresponden a una serie de medidas que corresponden al valor real de cantidad de analito. (I)

Precisión: En una determinación puede haber repetibilidad de resultados, pero no necesariamente corresponden al valor real. Ejemplo: mal calibrado de la una balanza. (II)

Exactitud: Corresponde a un método que conduce a la obtención de un resultado que "bordea al valor real", pero esto no quiere decir que sea preciso. Ejemplo: Diferentes días o personas que realizan el análisis (III)

Como se señaló, la exactitud mide la concordancia entre un resultado y su valor verdadero o aceptado. Y esta se expresa por el error de la medición, estos pueden ser:

Error absoluto.(E_a)

E de la medida de una cantidad (x) viene dada por la ecuación:

$$E_a = x_i - \bar{x}$$

donde $\bar{x}$ es el valor verdadero o promedio de la cantidad. Si E_a **tiene signo negativo** indica que el resultado experimental es menor que el valor aceptado (**error por defecto**) y el signo **positivo** que es mayor que el aceptado (**error por exceso**)

Error relativo

Er es una cantidad más útil que el error absoluto.

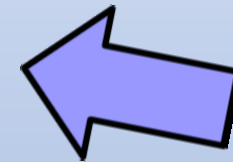
$$E_{\text{relativo}} = [(x_i - \bar{x}) / (\bar{x})] * 100\%$$

Ejercicio:

A partir de los resultados del análisis (quintuplicado) obtenidos de la absorción atómica de Pb en tres series de “muestras”:

- a) Calcule los valores medio (promedio) de cada muestra.
- b) Calcule la desviación estándar muestral.
- c) Calcule la desviación estándar poblacional.

Serie 1	Serie 2	Serie 3
X_i (ppm)	X_i (ppm)	X_i (ppm)
0.752	0.754	0.750
0.756	0.758	0.754
0.752	0.750	0.754
0.751	0.753	0.749
0.760	0.758	0.760

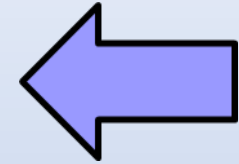


$$(\text{ppm}) = \text{masa analito}(\text{mg}) / \text{Volumen solución}(\text{L})$$

a) Calcule los valores medio (promedio) de cada serie de muestras.

Serie 1

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3.771}{5} = 0.7542 \approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$



Serie 2

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3.773}{5} = 0.7546 \approx 0.755 \text{ ppm Pb}$$

Serie 3

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3.767}{5} = 0.7534 \approx 0.753 \text{ ppm Pb}$$

$$\text{Promedio} = [0.754 \text{ ppm} + 0.755 \text{ ppm} + 0.753]/3 = 0.754 \text{ ppm}$$

b) Calcule la desviación estándar muestral.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

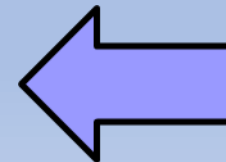
Serie 1

$$\begin{aligned} \sum (x_i - \bar{x})^2 &= (0.752 - 0.754)^2 + (0.756 - 0.754)^2 + (0.752 - 0.754)^2 + \\ &\quad + (0.751 - 0.754)^2 + (0.760 - 0.754)^2 = \\ &= (-0.002)^2 + (0.002)^2 + (-0.002)^2 + (-0.003)^2 + (0.006)^2 = \\ &= (-0.004)^6 + (0.004)^6 + (-0.004)^6 + (-0.009)^6 + (0.036)^5 = 5.7 \times 10^{-5} \text{ ppm}^2 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \sum (x_i - \bar{x})^2 / (5 - 1) = 1.425 \times 10^{-5} \text{ ppm}^2$$

$$S = (1.425 \times 10^{-5} \text{ ppm}^2)^{1/2} = \pm 0.00377 \text{ ppm}$$

$$S \approx \pm 0.004 \text{ ppm}$$



b) Calcule la desviación estándar muestral.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Serie 2

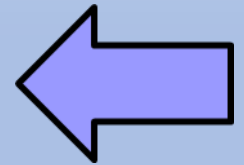
$$S = \pm 0.00343 \text{ ppm}^2$$

$$S \approx \pm 0.003 \text{ ppm}$$

Serie 3

$$S = \pm 0.00343 \text{ ppm}^2$$

$$S \approx \pm 0.003 \text{ ppm}$$



c) Calcule la desviación estándar poblacional.

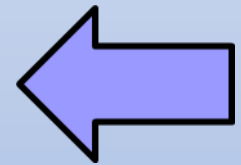
Primero se calcula el promedio de toda la población, $N = 15$ medidas

$$\mu = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{11.311}{15} = 0.7540 \approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$

Luego se calcula σ

$$\sigma = \left[\sum (x_i - \mu)^2 / (15) \right]^{1/2}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$



$$\sigma = \pm 0.00349 \text{ ppm} \approx 0.0035$$

$$\sigma \approx \pm 0.004 \text{ ppm}$$

$$0.754 \pm 0.004$$

Cada uno de estos conceptos esta asociado al buen manejo y uso de magnitudes en que se mide un analito.

Unidad de masa. El **kilogramo** es la masa de un cilindro de platino e iridio guardado en Sevres, cerca de París, Francia. La libra tiene una masa de 0,4536 kilogramos. El kilogramo (Kg) se divide en 1000 gramos (g). Y un gramo se divide en 1000 miligramos (mg).

El **mol** es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 12 gramos de carbono **12** (coloque el isótopo).

La notación científica se emplea para expresar números muy grandes o muy pequeños. Por ejemplo, un mol de agua equivale a 18 gramos de agua y este mol contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ **moléculas**.

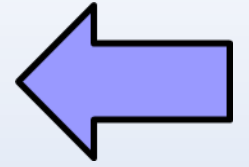
Unidades de volumen corresponde a la medida del espacio que ocupa un cuerpo. La unidad de medida para medir **volumen** es el metro cúbico (m^3), sin embargo generalmente se utiliza el Litro (L). Un litro equivale a 1000 mililitro (mL)

Cifras significativas*, son significativos todos los dígitos distintos de cero, pero considere que los ceros situados entre dos cifras significativas son significativos. Los ceros a la izquierda de la primera cifra significativa no lo son. Para números mayores que 1, los ceros a la derecha de la coma son significativos. Para números sin coma decimal, los ceros posteriores a la última cifra distinta de cero pueden o no considerarse significativos. Así, para el número **70** podríamos considerar una o dos cifras significativas. Esta ambigüedad se evita utilizando la notación científica.

8723 tiene cuatro cifras significativas.	105 tiene tres cifras significativas	0,005 tiene una cifra significativa	8,00 tiene tres cifras significativas	$7 \cdot 10^2$ tiene una cifra significativa	$7,0 \cdot 10^2$ tiene dos cifras significativas
--	--------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	--	--

* <http://www.educaplus.org/formularios/cifrassignificativas.html>

Formas de expresar unidades de concentración y dilución



Concentración en gramos/litro

- Expresa la masa en gramos de soluto por cada litro de disolución.
- $\text{conc. (g/l)} = \frac{m_{\text{solute}} \text{ (g)}}{V_{\text{disolución}} \text{ (L)}}$

Tanto por ciento en masa /masa

- Expresa la masa en gramos de soluto por cada 100 gramos de disolución.

Tanto por ciento en masa /volumen

- Expresa la masa en gramos de soluto por cada 100 cm³ (mL) de disolución.

Fracción molar

- Expresa la razón de los moles de soluto versus moles totales (soluto + disolvente)

$$X = \frac{mol_{\text{solute}}}{mol_{\text{solute}} + mol_{\text{disolvente}}}$$

Una **dilución** es el proceso por el cual, agregando un disolvente (generalmente agua) a disoluciones concentradas (soluciones stock), se obtiene una disolución de menor concentración.

Cuando agregamos un solvente para diluir una solución, el número de moles no cambia. Moles de soluto antes de diluir = Moles de soluto después de diluir!!!!!!

Puesto que **M = (moles de soluto)/(Litro de solución)**; podemos despejar moles de soluto y escribir:

$$M_{\text{inicial}} \times \text{Volumen}_{\text{inicial}} = M_{\text{final}} \times \text{Volumen}_{\text{final}}$$

Molaridad

- Expresa los moles de soluto contenidos en un litro de disolución

$$M = \frac{mol}{V(l)} = \frac{m(g)}{PM * V}$$

Molalidad

- Expresa los moles de soluto contenidos en un kilogramo de disolvente

$$\text{Molalidad} = \frac{mol}{\text{masa de disolvente (kg)}}$$

Densidad

$$\begin{aligned} d &= \text{masa/Volumen} \\ \text{Volumen} &= \text{masa}/d \\ \text{masa} &= d * \text{volumen} \end{aligned}$$

PM: corresponde a la masa molar, “peso molecular”.

Para medir masas, se utilizan las balanzas, que permiten masar distintas cantidades de material y va a depender del numero de cifras significativas que entregue

A



Granataria

B



Granataria

C



Semi analítica

D



Analítica

Desde balanza menos exacta a mas exacta

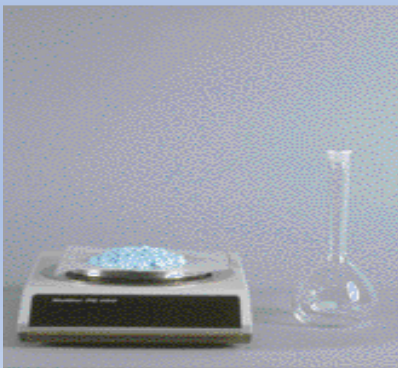
¿COMO PREPARAR UNA DISOLUCIÓN?

- 1) Calcular la cantidad de soluto apropiada para el volumen deseado de disolución.
- 2) Disolver todo el soluto en un poco de disolvente.
- 3) Enrasar: diluir la mezcla con más disolvente hasta el volumen deseado de disolución.
- 4) Homogenizar.



https://www.youtube.com/watch?v=w_82Yi9sdA4

<https://www.youtube.com/watch?v=CE2te7LVCQE>



(a)



(b)



(c)



(d)