



Área Académica de: Química

Línea de Investigación: Fisicoquímica de Alimentos

Programa Educativo: Licenciatura en Química

Nombre de la Asignatura: Química Analítica V

Tema: Representaciones gráficas de las relaciones propiedad-concentración con fines cuantitativos

Ciclo: Agosto-Diciembre 2011

Profesor(a): Araceli Castañeda Ovando





**Gravimetrías**

Métodos absolutos

**Métodos  
clásicos**

Métodos absolutos

**Volumetrías**

**Curvas de  
valoración**

Métodos  
estequiométricos

**¿Cómo hacer la  
determinación de un  
analito?**

Se compara la señal  
analítica obtenida (S)  
para una muestra con  
la señal obtenida para  
uno o más patrones.

**Métodos  
instrumentales**

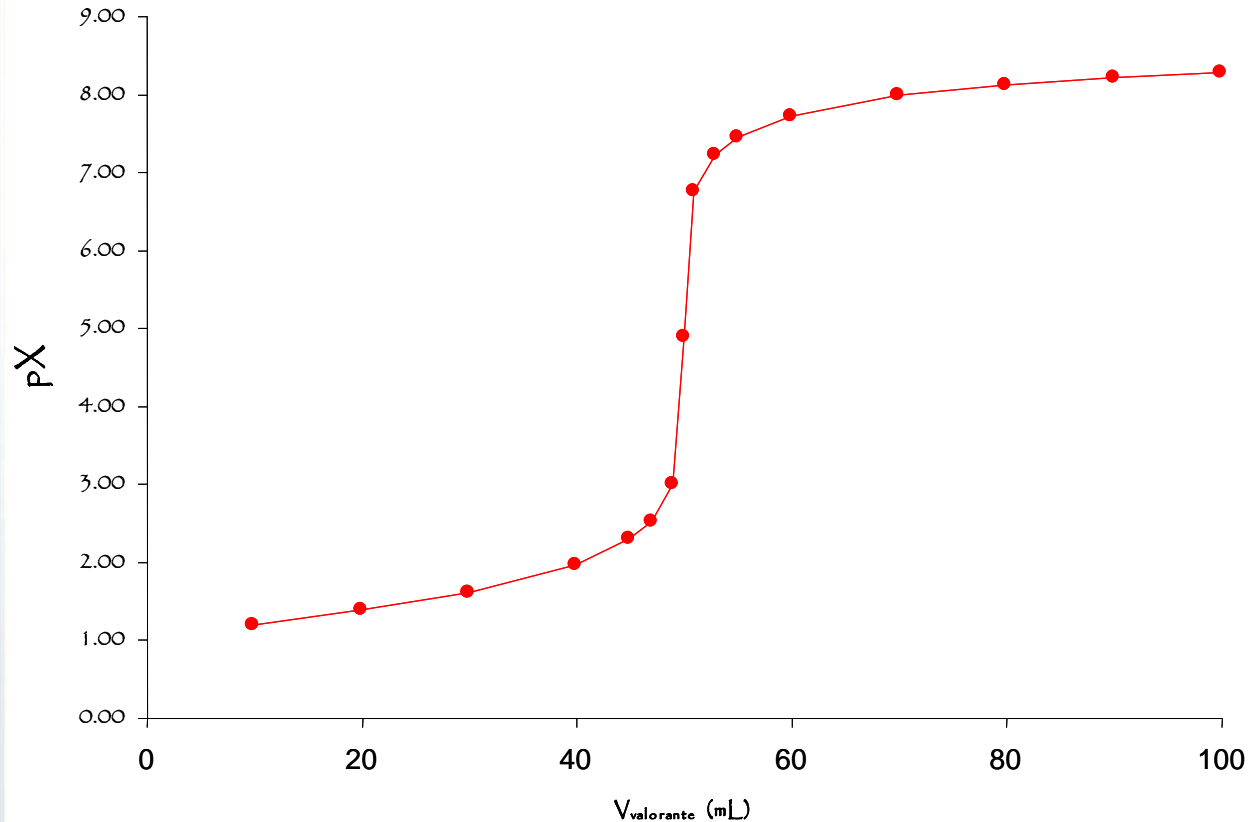
**Métodos  
relativos  
Curvas de  
calibración**



# Curvas de valoración

## ¿Qué son?

Representaciones gráficas de cómo varía la concentración de uno de los reactivos a medida que se añade el valorante.

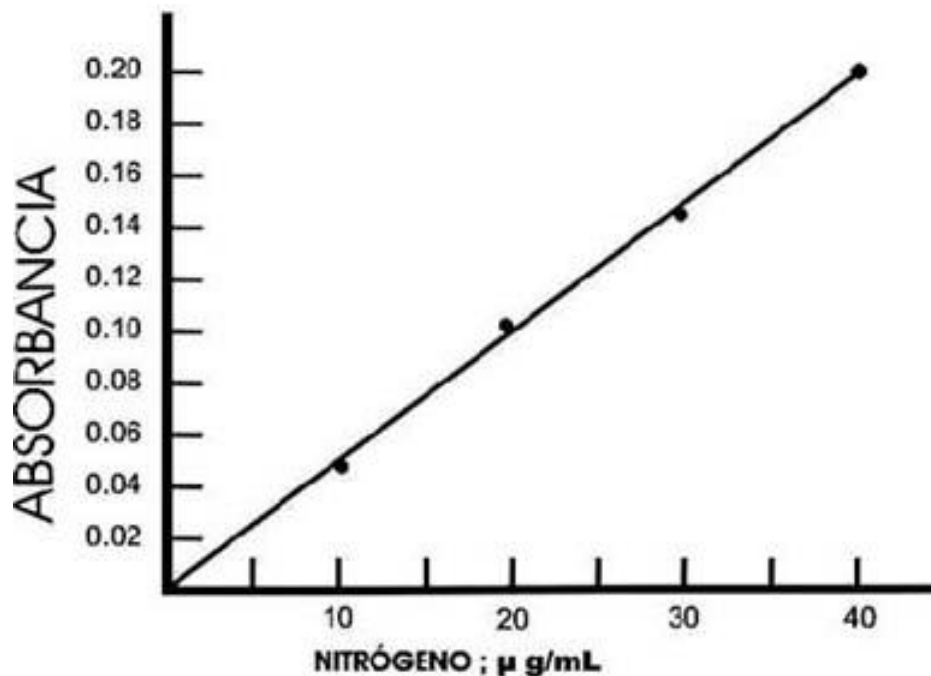




# Curvas de calibración

## ▶ ¿Qué son?

Gráficos que muestran la respuesta de un método analítico (Señal) en función de cantidades conocidas de analito (concentraciones)





# Métodos de calibrado

Calibrado directo

Adición patrón

Patrón interno





# Métodos de calibrado

## Calibrado directo

- Se obtiene la función analítica midiendo los patrones y calculando la concentración de analito por **interpolación**

## Adición patrón

- Adición a una muestra de cantidades crecientes de patrón y cálculo de la concentración de analito por **extrapolación**

## Patrón interno

- Similar al calibrado directo, pero añadiendo una cantidad conocida de ***“patrón interno”***





# Calibrado directo



# Tipos de disoluciones

## Patrón o estándar

Contiene cantidades conocidas de analito

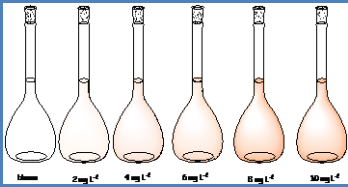
## Blanco

- Contiene todos los reactivos y disolventes usados en el análisis (matriz), pero sin el analito
- Mide la respuesta del procedimiento analítico a las **impurezas** o **interferencia** que existan en los reactivos

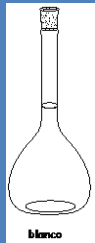




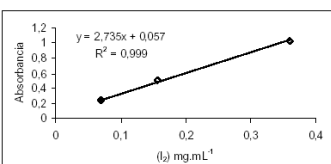
# Construcción de una curva de calibración



Preparar estándares que cubran el intervalo adecuado de concentración y medir la respuesta del procedimiento analítico



Restar la respuesta media de los tres blancos de la respuesta medida para obtener la respuesta corregida  
El blanco mide la respuesta del procedimiento cuando no hay analito presente



Trazar un gráfico con las respuestas corregidas frente a la concentración del analito. Hallar la recta que “mejor” se ajusta a los datos (incluyendo el blanco) situados dentro del tramo lineal



# Regresión por mínimos cuadrados

$$m = \frac{n \sum_i (x_i y_i) - \sum_i x_i \sum_i y_i}{n \sum_i (x_i^2) - \sum_i (x_i)^2} \quad b = \frac{\sum_i (x_i^2) \sum_i y_i - \sum_i (x_i y_i) \sum_i x_i}{n \sum_i (x_i^2) - \sum_i (x_i)^2}$$

$$y = mx + b$$

Donde:

**m**= pendiente

**b**= ordenada al origen

**y**=ordenada de la recta

para  $x=x_i$

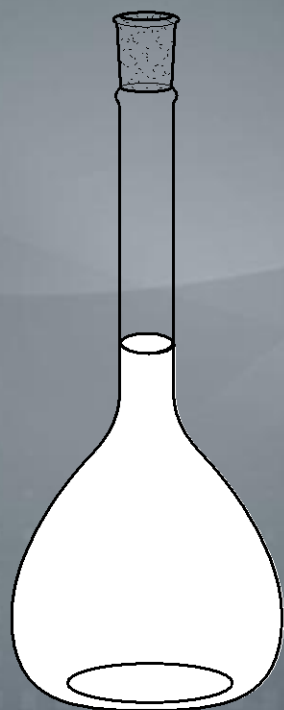
**y<sub>i</sub>**= ordenada corregida

$$y_i = mx_i + b$$

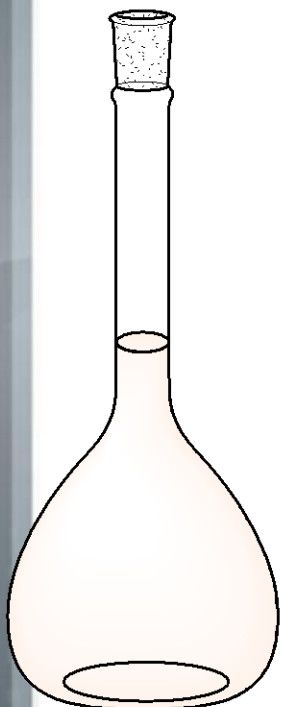




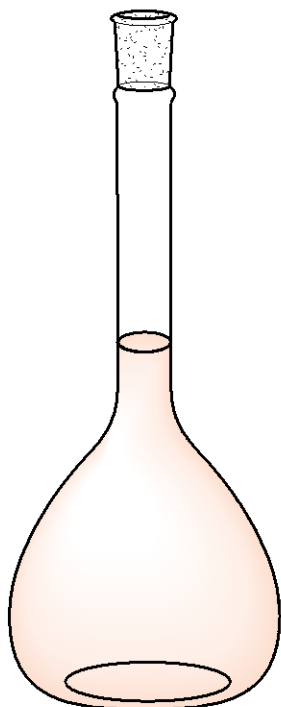
# Regresión por mínimos cuadrados



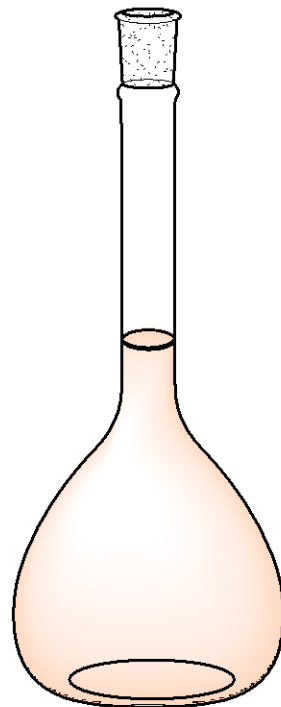
blanco



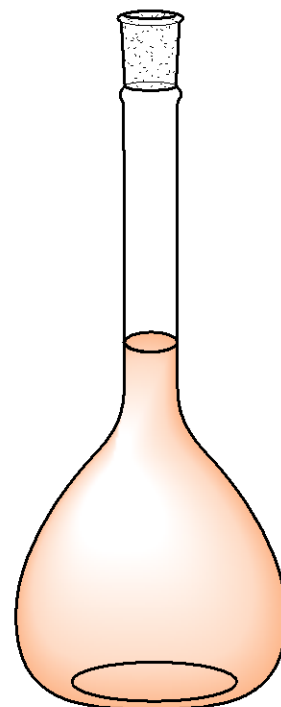
2 mg L<sup>-1</sup>



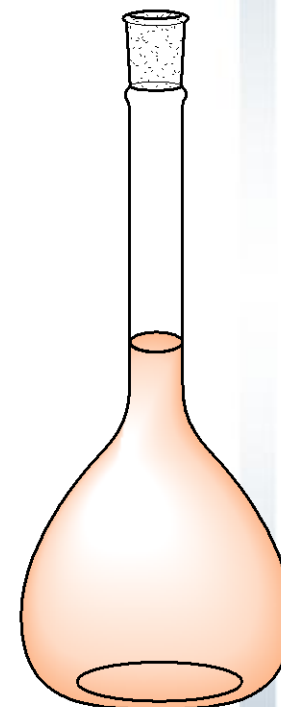
4 mg L<sup>-1</sup>



6 mg L<sup>-1</sup>



8 mg L<sup>-1</sup>



10 mg L<sup>-1</sup>



# Coeficiente de correlación momento-producto

$$r = \frac{\sum_i \left[ \left( x_i - \bar{x} \right) \left( y_i - \bar{y} \right) \right]}{\sqrt{\left[ \sum_i \left( x_i - \bar{x} \right)^2 \right] \left[ \sum_i \left( y_i - \bar{y} \right)^2 \right]}}$$

**Valores para r:**

$$-1 \leq r \leq +1$$

- Indica qué tan relacionados están los valores representados  $(x_i, y_i)$
- Estima la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta





# Método de adición estándar

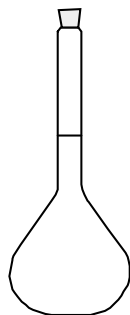




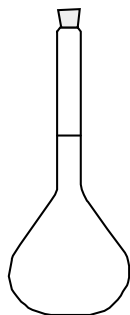
- A cada uno de los estándares se le agrega un volumen o cantidad conocido de analito:



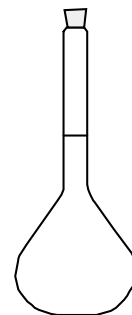
**Blanco**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



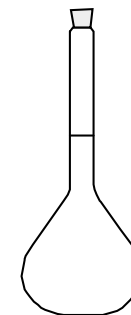
**Std 1**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



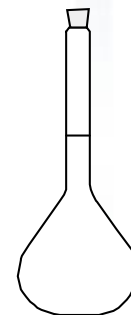
**Std 2**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



**Std 3**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



**Std 4**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



**Std 5**  
+  
 $V_{\text{analito}}$



## ¿Cómo se obtiene el contenido de analito en la muestra?

- Ecuación de la adición patrón o estándar

$$\frac{[X]_i}{[P]_f + [X]_f} = \frac{S_x}{S_{P+x}}$$

Donde:

$[X]_i$  = Concentración del analito en la disolución inicial

$[X]_f$  = Concentración del analito en la disolución final

$[P]_f$  = Concentración de la solución estándar en la solución final

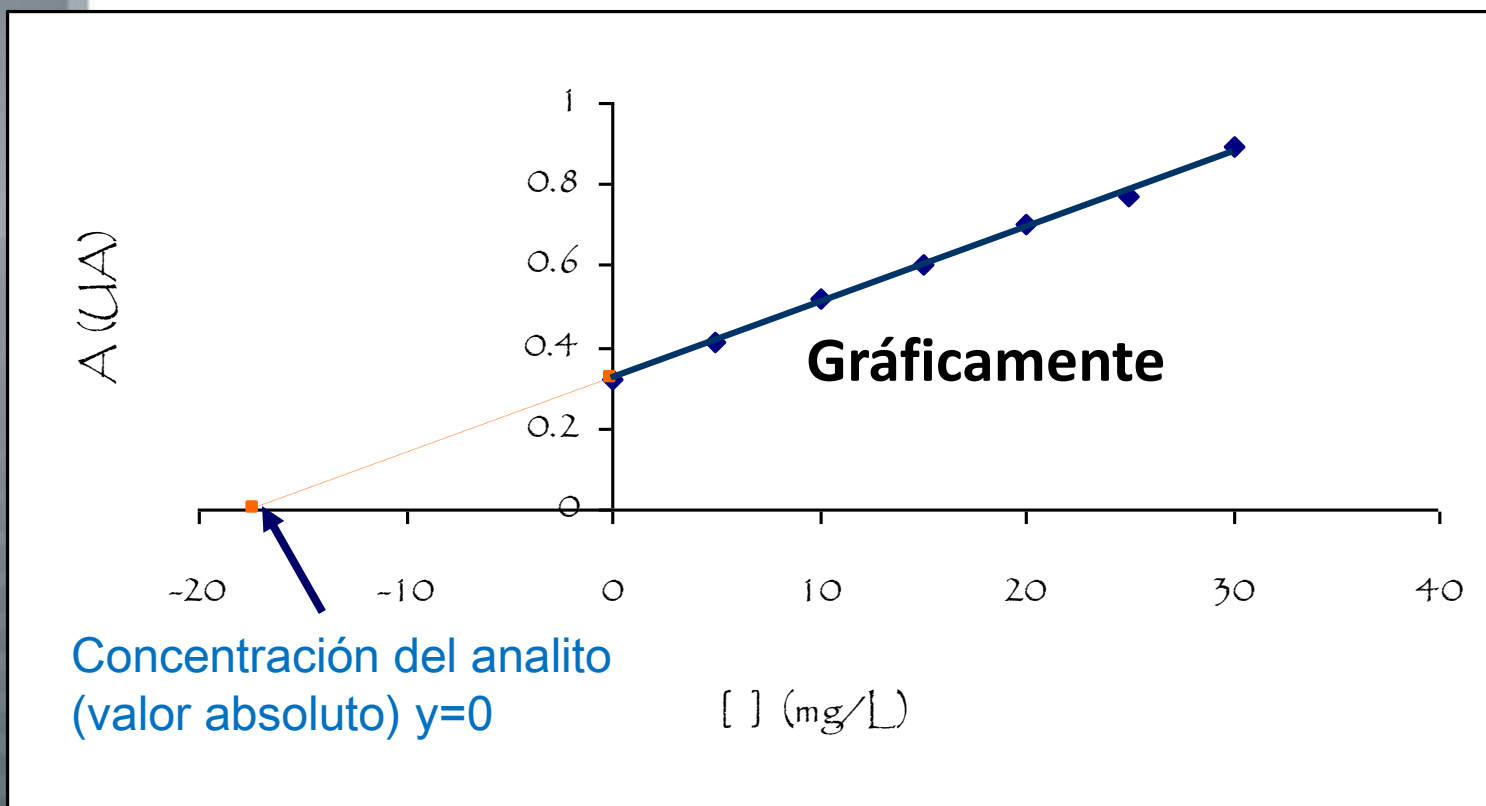
$S_x$  = señal de la disolución inicial

$S_{P+x}$  = señal de la disolución final





- Único caso que el valor se calcula por **extrapolación**:







# Método de adición de patrones internos



## ¿Qué es un patrón interno?

Cantidad conocida de un compuesto (diferente al analito) que se añade a la muestra desconocida

## ¿Cuándo se utiliza?

1. La señal del analito varía entre un experimento y otro
2. Hay pérdidas de la muestra durante su preparación (antes del análisis)





# ¿Cómo se obtiene el contenido de analito en la muestra?

$$\frac{S_{analito}}{[Analito]} = F \frac{S_{si}}{[s_i]}$$

Donde:

$[Analito]_i$  = concentración del analito

$[s_i]$  = concentración del estándar interno

F = factor de respuesta

$S_{analito}$  = señal del analito

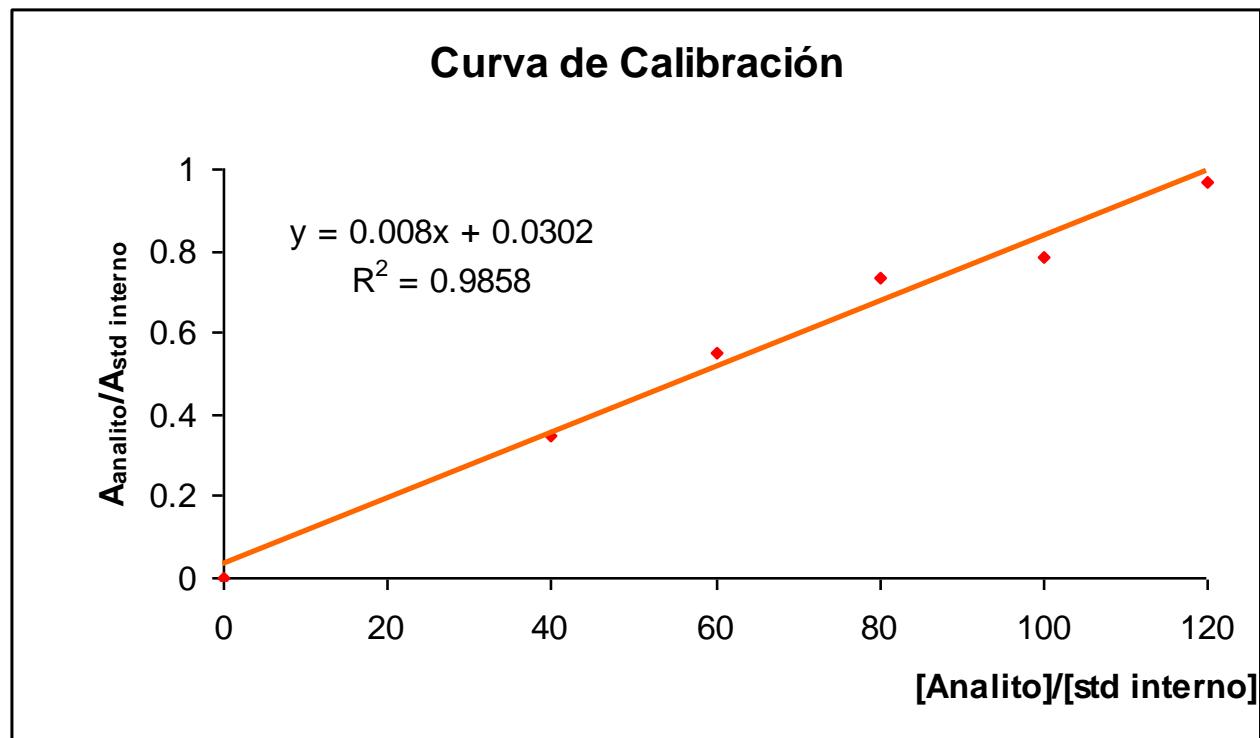
$S_{si}$  = señal del estándar interno





# ¿Cómo se obtiene el contenido de analito en la muestra?

En métodos cromatográficos y electroforéticos:



## Relación lineal