

1

EDICIÓN ESPECIAL EN IMPRESIÓN DIGITAL

Skoog
West
Holler

Fundamentos de

Química Analítica



4ª EDICIÓN

EDITORIAL REVERTÉ

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	(277)	Magnesio	Mg	12	24,312
Aluminio	Al	13	26,9815	Manganeso	Mn	25	54,9380
Americio	Am	95	(243)	Mendelevio	Md	101	(258)
Antimonio	Sb	51	121,75	Mercurio	Hg	80	200,59
Argón	Ar	18	39,948	Molibdeno	Mo	42	95,94
Arsénico	As	33	74,9216	Neodimio	Nd	60	144,24
Astato	At	85	(210)	Neón	Ne	10	20,183
Azufre	S	16	32,064	Neptunio	Np	93	(237)
Bario	Ba	56	137,34	Niobio	Nb	41	92,906
Berilio	Be	4	9,0122	Níquel	Ni	28	58,70
Berkelio	Bk	97	(247)	Nitrógeno	N	7	14,0067
Bismuto	Bi	83	208,980	Nobelio	No	102	(259)
Boro	B	5	10,811	Oro	Au	79	196,967
Bromo	Br	35	79,909	Osmio	Os	76	190,2
Cadmio	Cd	48	112,40	Oxígeno	O	8	15,9994
Calcio	Ca	20	40,08	Paladio	Pd	46	106,4
Californio	Cf	98	(251)	Plata	Ag	47	107,870
Carbono	C	6	12,01115	Platino	Pt	78	195,09
Cerio	Ce	58	140,12	Plomo	Pb	82	207,19
Cesio	Cs	55	132,905	Plutonio	Pu	94	(244)
Cloro	Cl	17	35,453	Polonio	Po	84	(209)
Cobalto	Co	27	58,9332	Potasio	K	19	39,102
Cobre	Cu	29	63,54	Praseodimio	Pr	59	140,907
Cromo	Cr	24	51,996	Prometio	Pm	61	(145)
Curio	Cm	96	(247)	Protactinio	Pa	91	231,0359
Dispro시오	Dy	66	162,50	Radio	Ra	88	(226)
Einsteinio	Es	99	(252)	Radón	Rn	86	(222)
Erbio	Er	68	167,26	Renio	Re	75	186,2
Escandio	Sc	21	44,956	Rodio	Rh	45	102,905
Estaño	Sn	50	118,69	Rubidio	Rb	37	85,47
Estroncio	Sr	38	87,62	Rutenio	Ru	44	101,07
Europio	Eu	63	151,96	Samarario	Sm	62	150,35
Fermio	Fm	100	(257)	Selenio	Se	34	78,96
Flúor	F	9	18,9984	Silicio	Si	14	28,086
Fósforo	P	15	30,9738	Sodio	Na	11	22,9898
Francio	Fr	87	(223)	Talio	Tl	81	204,37
Gadolinio	Gd	64	157,25	Tántalo	Ta	73	180,948
Galio	Ga	31	69,72	Tecnecio	Tc	43	(99)
Germanio	Ge	32	72,59	Telurio	Te	52	127,60
Hafnio	Hf	72	178,49	Terbio	Tb	65	158,924
Helio	He	2	4,0026	Titanio	Ti	22	47,90
Hidrógeno	H	1	1,00797	Torio	Th	90	232,038
Hierro	Fe	26	55,847	Tulio	Tm	69	168,934
Holmio	Ho	67	164,930	Uranio	U	92	238,03
Indio	In	49	114,82	Vanadio	V	23	50,942
Iodo	I	53	126,9044	Wolframio	W	74	183,85
Iridio	Ir	77	192,2	Xenón	Xe	54	131,30
Kriptón	Kr	36	83,80	Yterbio	Yb	70	173,04
Lantano	La	57	138,91	Ytrio	Y	39	88,905
Lawrencio	Lw	103	(260)	Zinc	Zn	30	65,37
Litio	Li	3	6,942	Zirconio	Zr	40	91,22
Lutecio	Lu	71	174,97				

Los números entre paréntesis indican la masa atómica del isótopo conocido más estable.

Peso fórmula

AgBr	187,78	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19
AgCl	143,32	K ₃ Fe(CN) ₆	329,26
Ag ₂ CrO ₄	331,73	K ₄ Fe(CN) ₆	368,38
AgI	234,77	KHC ₈ H ₄ O ₄ (ftalato)	204,23
AgNO ₃	169,87	KH(IO ₃) ₂	389,92
AgSCN	165,95	K ₂ HPO ₄	174,18
Al ₂ O ₃	101,96	KH ₂ PO ₄	136,09
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,14	KHSO ₄	136,17
As ₂ O ₃	197,85	KI	166,01
B ₂ O ₃	69,62	KIO ₃	214,00
BaCO ₃	197,35	KIO ₄	230,00
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244,28	KMnO ₄	158,04
BaCrO ₄	253,33	KNO ₃	101,11
Ba(IO ₃) ₂	487,14	KOH	56,11
Ba(OH) ₂	171,36	KSCN	97,18
BaSO ₄	233,40	K ₂ SO ₄	174,27
Bi ₂ O ₃	466,0	La(IO ₃) ₃	663,62
CO ₂	44,01	Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂	312,59
CaCO ₃	100,09	MgCO ₃	84,32
CaC ₂ O ₄	128,10	MgNH ₄ PO ₄	137,35
CaF ₂	78,08	MgO	40,31
CaO	56,08	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,57
CaSO ₄	136,14	MgSO ₄	120,37
Ce(HSO ₄) ₄	528,4	MnO ₂	86,94
CeO ₂	172,12	Mn ₂ O ₃	157,88
Ce(SO ₄) ₂	332,25	Mn ₃ O ₄	228,81
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,37
(NH ₄) ₄ Ce(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	632,6	NaBr	102,90
Cr ₂ O ₃	151,99	NaC ₂ H ₃ O ₂	82,03
CuO	79,54	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00
Cu ₂ O	143,08	NaCl	58,44
CuSO ₄	159,60	NaCN	49,01
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392,14	Na ₂ CO ₃	105,99
FeO	71,85	NaHCO ₃	84,01
Fe ₂ O ₃	159,69	Na ₂ H ₂ EDTA·2H ₂ O	372,2
Fe ₃ O ₄	231,54	Na ₂ O ₂	77,98
HBr	80,92	NaOH	40,00
HC ₂ H ₃ O ₂ (ácido acético)	60,05	NaSCN	81,07
HC ₇ H ₅ O ₂ (ácido benzoico)	122,12	Na ₂ SO ₄	142,04
HCl	36,46	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,18
HClO ₄	100,46	NH ₄ Cl	53,49
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	142,11
H ₃ IO ₆	227,94	NH ₄ NO ₃	80,04
HNO ₃	63,01	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14
H ₂ O	18,015	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,18
H ₂ O ₂	34,01	NH ₄ VO ₃	116,98
H ₃ PO ₄	98,00	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	288,93
H ₂ S	34,08	PbCrO ₄	323,18
H ₂ SO ₃	82,08	PbO	223,19
H ₂ SO ₄	98,08	PbO ₂	239,19
HgO	216,59	PbSO ₄	303,25
Hg ₂ Cl ₂	472,09	P ₂ O ₅	141,94
HgCl ₂	271,50	Sb ₂ S ₃	339,69
KBr	119,01	SiO ₂	60,08
KBrO ₃	167,01	SnCl ₂	189,60
KCl	74,56	SnO ₂	150,69
KClO ₃	122,55	SO ₂	64,06
KCN	65,12	SO ₃	80,06
K ₂ CrO ₄	194,20	Zn ₂ P ₂ O ₇	304,68

Grupo
I A

Hidrógeno 1 H 1,00797											VII A	VIII								
Litio 3 Li 6,942	II A										III A	IV A	V A	VI A						
Sodio 11 Na 22,9898	Berilio 4 Be 9,0122											Boro 5 B 10,811	Carbono 6 C 12,01115	Nitrógeno 7 N 14,0067	Oxígeno 8 O 15,9994	Flúor 9 F 18,9984	Neón 10 Ne 20,183			
Magnesio 12 Mg 24,312											Aluminio 13 Al 26,9815	Silicio 14 Si 28,086	Fósforo 15 P 30,9738	Azufre 16 S 32,064	Cloro 17 Cl 35,453	Argón 18 Ar 39,948				
Potasio 19 K 39,102	Calcio 20 Ca 40,08											Galio 31 Ga 69,72	Germanio 32 Ge 72,59	Arsénico 33 As 74,9216	Selenio 34 Se 78,96	Bromo 35 Br 79,909	Kriptón 36 Kr 83,80			
Rubidio 37 Rb 85,4678	Estroncio 38 Sr 87,62											Zinc 30 Zn 65,37	Cadmio 48 Cd 112,40	Indio 49 In 114,82	Estañio 50 Sn 118,69	Antimonio 51 Sb 121,75	Telurio 52 Te 127,60	Iodo 53 I 126,9044	Xenón 54 Xe 131,30	
Cesio 55 Ba 132,905	Radio 88 Ra (226)											Niquel 28 Ni 58,70	Cobalto 27 Co 58,9332	Hierro 26 Fe 55,847	Rutenio 44 Ru 101,07	Rodio 45 Rh 102,9055	Paladio 46 Pd 106,4	Platina 78 Pt 195,09	Oro 79 Au 196,967	Mercurio 80 Hg 200,59
Francio 87 Fr (223)	Actinio 89 **Ac (227)											Unnilquadium 104 Unq (261)	Unnilpentium 105 Unp (262)	Unnilhexium 106 Unh (263)	Unnilseptium 107 Uns (262)	Unniloctium 108 Uno (265)	Unnilennium 109 Une (266)			

 Metales

 Metaloides

 No metales

VIII B

* Serie de lantánidos

Cerio 58 Ce 140,12	Praseodimio 59 Pr 140,907	Neodimio 60 Nd 144,24	Prometio 61 Pm (145)	Samario 62 Sm 150,35	Europio 63 Eu 151,96	Gadolinio 64 Gd 157,25	Terbio 65 Tb 158,924	Disprosio 66 Dy 162,50	Holmio 67 Ho 164,930	Erbio 68 Er 167,26	Tulio 69 Tm 168,934	Yterbio 70 Yb 173,04	Lutecio 71 Lu 174,97
------------------------------------	---	---------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

* Serie de actínidos

Torio 90 Th 232,038	Protactinio 91 Pa 231,0359	Uranio 92 U 238,03	Neptunio 93 Np (237)	Plutonio 94 Pu (244)	Americio 95 Am (243)	Curio 96 Cm (247)	Berkelio 97 Bk (247)	Californio 98 Cf (251)	Einsteinio 99 Es (252)	Fermio 100 Fm (257)	Mendelevio 101 Md (258)	Nobelio 102 No (259)	Lawrencio 103 Lr (260)
-------------------------------------	--	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

Fundamentos de

Química Analítica

Fundamentos de

Química Analítica

4ª EDICION

Douglas A. Skoog

Stanford University

Donald M. West

San Jose State University

F. James Holler

University of Kentucky

Título de la obra original:

Fundamentals of Analytical Chemistry, Sixth Edition.

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Saunders College Publishing, A Harcourt Brace Jovanovich College Publisher.

Copyright © by Saunders College Publishing.

Versión española por:

Dr. Vicente Berenguer Navarro

Catedrático de Química Analítica. Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Alicante.

Con la colaboración de:

M^a Soledad Prats Moya

Profesora asociada del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Alicante.

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1996

ISBN 978-84-291-7554-7

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2021

ISBN 978-84-291-9452-4

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Edición en español

PREFACIO

La sexta edición de *Fundamentos de Química Analítica*, como sus predecesoras, es un texto de introducción, diseñado primariamente para un curso de uno o dos semestres de estudiantes de Química. A partir de la publicación de la quinta edición, el campo de la Química Analítica ha continuado creciendo, extendiendo sus aplicaciones en Biología, Medicina, Ciencias de los Materiales, Ecología y otros campos de la ciencia. El contenido de los cursos de Química Analítica varía de un Centro a otro, y depende de los medios disponibles, del tiempo destinado a la Química Analítica en los planes de estudio y del criterio de cada profesor. Teniendo presente todo esto, es como hemos diseñado la sexta edición de *Fundamentos de Química Analítica*, de manera que constituya una base versátil, en módulos, para cursos de Química Analítica.

Objetivos

Un objetivo importante de este texto es dar una base rigurosa sobre aquellos principios químicos que son de primordial importancia en Química Analítica. Un segundo objetivo es ayudar a adquirir criterios en la difícil tarea de juzgar la exactitud y la precisión de datos experimentales, mostrando cómo estos juicios pueden ser aquilatados aplicando métodos estadísticos. Un tercer objetivo es dar una visión del amplio espectro de técnicas de la Química Analítica moderna. Una última finalidad es adiestrar en los trabajos de laboratorio, de modo que los estudiantes adquieran confianza de que son capaces de obtener datos analíticos de gran calidad.

Contenido

El material de este texto abarca tanto los aspectos fundamentales como los prácticos del análisis químico. Después de la breve introducción del capítulo 1, los capítulos 2 y 3 presentan temas de Estadística y de análisis de datos, que son importantes en Química Analítica. En los capítulos 4 y 5 se presenta una visión global del análisis gravimétrico y volumétrico clásicos. La teoría de disoluciones acuosas, actividades, y equilibrios químicos se detalla en los capítulos 6-8. En los capítulos 9-16, se considera la teoría y práctica de diversos métodos de análisis volumétrico. Los capítulos 17-19 cubren varios métodos eléctricos como la potenciometría y la voltimetría. Los capítulos 20-24 versan sobre varios métodos espectroscópicos. Les sigue el capítulo 25, que trata de aspectos cinéticos de la Química Analítica. Las separaciones analíticas se consideran después en los capítulos 26-28. Los aspectos prácticos de preparación y análisis de muestras reales se detallan en los capítulos 29-32. Finalmente, los capítulos 33 y 34 explican los equipos y la práctica del análisis químico, así como los procedimientos detallados de muchos análisis específicos.

Hemos incluido muchos recuadros en el texto para ayudar al estudio y dar una herramienta de enseñanza versátil.

- **Organización** *Los Fundamentos de Química Analítica* facilita una progresión gradual desde asuntos teóricos a prácticos de la Química Analítica. Cada capítulo se organiza como una unidad de aprendizaje; muchos capítulos constituyen una unidad independiente, permitiendo así a los profesores incluirlos u omitirlos, en función del tiempo y de los medios de que dispongan.
- **Ecuaciones importantes** Las ecuaciones que se han considerado más importantes han sido subrayadas con un recuadro de color para resaltarlas y verlas con facilidad.
- **Nivel matemático** La mayoría de los desarrollos de la teoría del análisis químico requiere sólo un conocimiento elemental del álgebra de bachillerato. Pocos de los conceptos que se presentan requieren un cálculo básico diferencial e integral.
- **Ejemplos desarrollados** Un gran número de ejemplos resueltos sirven de ayuda para comprender los conceptos de Química Analítica. Los ejemplos son también modelo de solución de los problemas que se encuentran al final de la mayoría de los capítulos.
- **Problemas** Un extenso surtido de problemas y cuestiones se incluye al final de la mayoría de los capítulos. Al final del libro se dan las soluciones de aproximadamente la mitad de los problemas.
- **Apéndices y guardas** En los apéndices se incluyen referencias importantes de Química Analítica, tablas de constantes químicas, medios de filtración, un apartado para el uso de logaritmos y números exponenciales, un apartado sobre normalidades y equivalentes (términos que no se utilizan dentro del texto), una lista de compuestos recomendados para la preparación de patrones, y deducciones de las expresiones de propagación de errores de medidas.

En las guardas se hallan tablas a todo color de indicadores químicos, un gráfico del espectro electromagnético, una tabla de números y pesos atómicos, una tabla de los pesos fórmula comunes y una tabla periódica de los elementos.

Cambios en la cuarta edición

Los usuarios de ediciones anteriores de este texto encontrarán numerosos cambios, no sólo en el contenido sino también en el formato y el estilo. Asimismo, he-

mos puesto mayor énfasis en incluir unidades en los cálculos químicos, utilizando el análisis dimensional como comprobación de que son correctos. Se han realizado muchos cambios, respondiendo a sugerencias de censores y colegas.

Contenido

- El capítulo 19 (Voltimetría) se ha escrito de nuevo, para reflejar la importancia que ha adquirido la Voltimetría hidrodinámica frente a la Polarografía clásica.
- El material sobre Espectroscopia de Fluorescencia Molecular se ha agrupado en un nuevo capítulo 23, para mantener la estructura modular y acortar los capítulos.
- El capítulo 14 (Introducción a la Electroquímica) se ha vuelto a escribir en gran parte, añadiéndole otras muchas figuras.
- Aproximadamente el 30% de los problemas del texto son nuevos o revisados.

Formato

- **Estilo** Hemos hecho numerosos cambios de estilo y formato para hacer el texto más agradable y de fácil lectura. Durante todo el texto, hemos intentado usar frases cortas, palabras sencillas, y la voz activa. Hemos acortado también los capítulos, aumentando su número, de forma que los estudiantes no se vean agobiados por la cantidad de materia que deben dominar en una sesión. Se debe introducir algo de vocabulario cuando se inicia el estudio de un tema nuevo, pero hemos intentado evitar la jerga siempre que ha sido posible.
- **Notas al margen** Otra innovación de esta versión de *Fundamentos en Química Analítica* es la utilización de notas en el margen a través de todo el texto. Estas notas incluyen definiciones importantes, puntos de particular importancia, esquemas y fotografías de equipos, notas históricas, y cuestiones que hagan pensar.
- **Recuadros** También es nuevo en este libro una serie de "recuadros", que de forma destacada contienen deducciones de ecuaciones, explicaciones de los puntos teóricos más difíciles, y notas históricas. Se deja al criterio de los profesores considerar estos materiales como lecturas opcionales o exigirlos, según el nivel y los objetivos del curso.
- **Ilustraciones** Se han añadido en esta edición muchas ilustraciones y fotografías. También hemos incluido láminas a todo color, para mostrar de una manera espectacular importantes cambios de color, fenómenos químicos, y componentes de equipos.
- **Esbozos biográficos** Es una novedad en la cuarta edición la inclusión de esbozos biográficos de personajes, cuyo trabajo contribuyó al desarrollo de la Química Analítica. Cada esbozo bibliográfico va acompañado de una foto o de un sello de correos con su retrato. Para los aficionados a la filatelia, los sellos de correos están reproducidos a todo color en las láminas de color insertadas al final de cada tomo.

Complementos

- **Manual del profesor** El manual del profesor es una colección de las soluciones razonadas de los problemas del texto.
- **Transparencias** Se pueden conseguir unas 50 transparencias para proyector. Muchas de las transparencias contienen diversas figuras tomadas del texto.
- **Aplicaciones para ordenador** Se puede conseguir un libro complementario, titulado *MathCAD Applications for Analytical Chemistry*. MathCAD® es un

cuaderno de Matemáticas concebido como herramienta de cálculo y como ayuda para resolver ecuaciones, que permitan al estudiante hacer muchos cálculos de Química Analítica de forma rápida y precisa. Los resultados se pueden representar fácilmente, imprimir, y preparar para cálculos de ordenador, aumentando así la comprensión de los alumnos de los conceptos presentados en *Fundamentos de Química Analítica*. MathCAD se puede conseguir tanto para la versión de ordenadores IBM-PC, como para ordenadores Macintosh, existiendo una versión barata para estudiantes para IBM-PC. *MathCAD Applications for Analytical Chemistry* enseña de forma gradual a los estudiantes la estructura de los comandos del MathCAD, introduciendo la sintaxis del programa a medida que se necesita para realizar los cálculos estadísticos, resolver sistemas de ecuaciones de equilibrio, efectuar análisis por mínimos cuadrados, analizar mezclas multicomponentes utilizando regresión lineal múltiple, y también para realizar muchas de las tareas de cálculo numérico y gráfico.

Reconocimientos

Deseamos expresar nuestra gratitud a los comentarios y sugerencias de cuantos han revisado el manuscrito en las diversas fases de su elaboración: al Profesor John P. Walters, del Colegio Universitario St. Olaf; al Profesor Frank Guthrie, del Instituto de Tecnología Rose-Hulman; y al Profesor Larry Sveum, de la Universidad Highlands de New Mexico.

Nuestro agradecimiento también a los profesores C. Marvin Lang y a Gary Shulfer, de la Universidad de Wisconsin de Stevens Points, por facilitarnos diapositivas en color de los sellos de correos que aparecen en las láminas a color y en las notas al margen del libro.

Finalmente, deseamos dar las gracias a todos las personas de la Editorial Saunders College por su amable ayuda para llevar a cabo este proyecto en un tiempo récord. Entre ellos, a la directora jefe del proyecto, Margaret Mary Anderson; a la directora de impresión, Becca Grulio; a la directora artística, Doris Bruey, y a la jefe de producción, Charlene Squibb. Nuestro agradecimiento también al editor John Vondeling y a la directora de promociones, Jennifer Bortel.

Douglas A. Skoog
Donald M. West
F. James Holler

SUMARIO

TOMO I

- **CAPÍTULO 1** Introducción 1
- **CAPÍTULO 2** Errores en análisis químico 7
- **CAPÍTULO 3** Evaluación estadística de datos 35
- **CAPÍTULO 4** Métodos gravimétricos de análisis 65
- **CAPÍTULO 5** Métodos volumétricos de análisis 95
- **CAPÍTULO 6** Química de las disoluciones acuosas 119
- **CAPÍTULO 7** Actividades y coeficientes de actividad 147
- **CAPÍTULO 8** Un método sistemático para hacer el cálculo de equilibrio 161
- **CAPÍTULO 9** Valoraciones de precipitación con nitrato de plata 197
- **CAPÍTULO 10** Teoría de las valoraciones de neutralización 217
- **CAPÍTULO 11** Curvas de valoración de sistemas ácido/base complejos 243
- **CAPÍTULO 12** Aplicaciones de valoraciones de neutralización 267
- **CAPÍTULO 13** Valoraciones de formación de complejos 291
- **CAPÍTULO 14** Introducción a la electroquímica 315
- **CAPÍTULO 15** Teoría de las valoraciones de oxidación/reducción 349
- **CAPÍTULO 16** Aplicaciones de las valoraciones de oxidación/reducción 373
- **APÉNDICE 1** Selección de referencias bibliográficas de química analítica A.1
- **APÉNDICE 2** Constantes del producto de solubilidad A.5

- **APÉNDICE 3** Constantes de disociación de ácidos A-7
- **APÉNDICE 4** Constantes de disociación de bases A-9
- **APÉNDICE 5** Constantes parciales de formación A-11
- **APÉNDICE 6** Algunos potenciales estándar y formales de electrodo A-13
- **APÉNDICE 7** Designación y porosidad de los crisoles de filtración A-17
- **APÉNDICE 8** Designación de papeles de filtro sin cenizas A-19
- **APÉNDICE 9** Uso de números exponenciales A-21
- **APÉNDICE 10** Cálculos volumétricos utilizando normalidad y peso equivalente A-25
- **APÉNDICE 11** Compuestos recomendados para preparar disoluciones estándar de algunos elementos frecuentes A-33
- **APÉNDICE 12** Deducción de las ecuaciones de propagación de error A-35
- **RESPUESTAS A CUESTIONES Y PROBLEMAS** R-1
- **ÍNDICE ALFABÉTICO** I-1

TOMO II

- **CAPÍTULO 17** Métodos potenciométricos 401
- **CAPÍTULO 18** Métodos electrogravimétricos y culombimétricos 441
- **CAPÍTULO 19** Voltametría 471
- **CAPÍTULO 20** Introducción a los métodos espectroscópicos de análisis 507
- **CAPÍTULO 21** Instrumentos usados en espectroscopía óptica 535
- **CAPÍTULO 22** Espectroscopía de absorción molecular 561
- **CAPÍTULO 23** Espectroscopía de fluorescencia molecular 603
- **CAPÍTULO 24** Espectroscopía atómica basada en radiación ultravioleta y visible 613
- **CAPÍTULO 25** Métodos cinéticos de análisis 639
- **CAPÍTULO 26** Introducción a los métodos cromatográficos 663
- **CAPÍTULO 27** Cromatografía gas-líquido 691
- **CAPÍTULO 28** Cromatografía líquida de alta resolución 709
- **CAPÍTULO 29** Análisis de muestras reales 735
- **CAPÍTULO 30** Preparación de muestras para el análisis 747
- **CAPÍTULO 31** Descomposición y disolución de muestras 761
- **CAPÍTULO 32** Eliminación de interferencias 773
- **CAPÍTULO 33** Reactivos, aparatos y operaciones unitarias en Química Analítica 793
- **CAPÍTULO 34** Selección de métodos analíticos 831
- **APÉNDICE 1** Selección de referencias bibliográficas de Química Analítica A-1
- **APÉNDICE 2** Constantes del producto de solubilidad A-5

- **APÉNDICE 3** Constantes de disociación de ácidos A.8
- **APÉNDICE 4** Constantes de disociación de bases A.10
- **APÉNDICE 5** Constantes de formación escalonadas A. 11
- **APÉNDICE 6** Algunos potenciales estándar y formales A.11
- **APÉNDICE 7** Designaciones y porosidades de crisoles filtrantes A.17
- **APÉNDICE 8** Designaciones de papeles de filtro sin cenizas A.18
- **APÉNDICE 9** Utilización de números exponenciales y logarítmicos A.19
- **APÉNDICE 10** Cálculos volumétricos utilizando la normalidad y el peso equivalente A.23
- **APÉNDICE 11** Compuestos recomendados para la preparación de disoluciones estándar de elementos comunes A.32
- **APÉNDICE 12** Deducción de las ecuaciones de propagación de errores A.34
- **RESPUESTAS A CUESTIONES Y PROBLEMAS** R-1
- Índice I.1

ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	El papel de la Química Analítica en las Ciencias	2
1.2	Clasificación de los métodos de análisis cuantitativo	3
1.3	Pasos de un análisis cuantitativo típico	3
CAPÍTULO 2	ERRORES EN ANÁLISIS QUÍMICO	7
2.1	Definición de términos	9
2.2	Errores determinados	14
2.3	Errores crasos	19
2.4	Errores indeterminados	19
2.5	La desviación estándar de resultados calculados	22
2.6	Modos de presentación de datos analíticos	27
2.7	Cuestiones y problemas	32
CAPÍTULO 3	EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE DATOS ANALÍTICOS	35
3.1	Tratamiento estadístico de errores indeterminados	36
3.2	Usos de la Estadística	42
3.3	Cuestiones y problemas	61
CAPÍTULO 4	MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS DE ANÁLISIS	65
4.1	Resumen de estequiometría química	66
4.2	Cálculo de resultados a partir de datos gravimétricos	70
4.3	Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes	73
4.4	Juicio de valoración del método gravimétrico	85
4.5	Aplicaciones de los métodos gravimétricos	87
4.6	Cuestiones y problemas	91

CAPÍTULO 5	MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE ANÁLISIS	95
5.1	Algunos aspectos generales de las valoraciones volumétricas	96
5.2	Disoluciones estándar	97
5.3	Cálculos volumétricos	99
5.4	Valoración por pesada	114
5.5	Cuestiones y problemas	115
CAPÍTULO 6	QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS	119
6.1	Composición química de las disoluciones acuosas	120
6.2	Equilibrio químico	124
6.3	Cuestiones y problemas	144
CAPÍTULO 7	ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	147
7.1	Influjo de los electrolitos en el equilibrio químico	148
7.2	Coefficientes de actividad	150
7.3	Cuestiones y problemas	158
CAPÍTULO 8	UN MÉTODO SISTEMÁTICO PARA REALIZAR CÁLCULOS DE EQUILIBRIOS	161
8.1	Un método sistemático para resolver problemas de equilibrios múltiples	163
8.2	Cálculo de la solubilidad por el método sistemático	168
8.3	Separación de iones por control de la concentración del reactivo precipitante	189
8.4	Cuestiones y problemas	192
CAPÍTULO 9	VALORACIONES DE PRECIPITACIÓN CON NITRATO DE PLATA	197
9.1	Curvas de valoración en métodos volumétricos	198
9.2	Curvas de valoración en métodos argentométricos	200
9.3	Aplicaciones de las disoluciones estándar de nitrato de plata	211
9.4	Cuestiones y problemas	212
CAPÍTULO 10	TEORÍA DE LAS VALORACIONES DE NEUTRALIZACIÓN	217
10.1	Disoluciones e indicadores para valoraciones de neutralización	218
10.2	Curvas de valoración de ácidos y bases fuertes	220
10.3	Disoluciones tampón	223
10.4	Curvas de valoración de ácidos débiles	229
10.5	Curvas de valoración de bases débiles	233
10.6	Composición de las disoluciones tampón en función del ph	235
10.7	Tipos comunes de indicadores ácido/base	237
10.8	Cuestiones y problemas	239
CAPÍTULO 11	CURVAS DE VALORACIÓN DE SISTEMAS ÁCIDO/BASE COMPLEJOS	243
11.1	Mezclas de ácidos fuertes y débiles o de bases fuertes y débiles	244

11.2	Ácidos polifuncionales	247
11.3	Bases polifuncionales	247
11.4	Disoluciones tampón de ácidos polipróticos	248
11.5	Cálculo del ph de disoluciones de naha	250
11.6	Curvas de valoración de ácidos polifuncionales	253
11.7	Curvas de valoración de bases polifuncionales	257
11.8	Curvas de valoración de especies anfipróticas	259
11.9	La composición de disoluciones de ácido poliprotico en función del ph	261
11.10	Cuestiones y problemas	263
CAPÍTULO 12	APLICACIONES DE LAS VALORACIONES DE NEUTRALIZACIÓN	267
12.1	Reactivos para las reacciones de neutralización	268
12.2	Aplicaciones típicas de valoraciones de neutralización	273
12.3	Aplicaciones de valoraciones de neutralización en medios no acuosos	280
12.4	Cuestiones y problemas	286
CAPÍTULO 13	VALORACIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS	291
13.1	Reacciones de formación de complejos	292
13.2	Valoraciones con ácidos aminopolicarboxílicos	293
13.3	Valoraciones con agentes complejantes inorgánicos	311
13.4	Cuestiones y problemas	312
CAPÍTULO 14	INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA	315
14.1	Reacciones de oxidación/reducción	316
14.2	Células electroquímicas	319
14.3	Potenciales de electrodo	323
14.4	Potencial de células electroquímicas	336
14.5	Cuestiones y problemas	345
CAPÍTULO 15	TEORÍA DE LAS VALORACIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN	349
15.1	Constantes de equilibrio de reacciones de oxidación/reducción	350
15.2	Curvas de valoración redox	355
15.3	Indicadores de oxidación/reducción	366
15.4	Puntos finales potenciométricos	370
15.5	Cuestiones y problemas	371
CAPÍTULO 16	APLICACIONES DE LAS VALORACIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN	373
16.1	Reactivos auxiliares oxidantes y reductores	374
16.2	Aplicaciones de reductores estándar	376
16.3	Aplicaciones de oxidantes estándar	379
16.4	Algunos oxidantes selectivos	390
16.5	Cuestiones y problemas	397
APÉNDICE 1	SELECCIÓN DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE QUÍMICA ANALÍTICA	A.1

APÉNDICE 2	CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	A.5
APÉNDICE 3	CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS	A.7
APÉNDICE 4	CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE BASES	A.9
APÉNDICE 5	CONSTANTES PARCIALES DE FORMACIÓN	A. 11
APÉNDICE 6	ALGUNOS POTENCIALES ESTÁNDAR Y FORMALES DE ELECTRODO	A.13
APÉNDICE 7	DESIGNACIÓN Y POROSIDAD DE LOS CRISOLES DE FILTRACIÓN	A.17
APÉNDICE 8	DESIGNACIÓN DE PAPELES DE FILTRO SIN CENIZAS	A.19
APÉNDICE 9	USO DE NÚMEROS EXPONENCIALES	A.21
APÉNDICE 10	CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS UTILIZANDO NORMALIDAD Y PESO EQUIVALENTE	A.25
APÉNDICE 11	COMPUESTOS RECOMENDADOS PARA PREPARAR DISOLUCIONES ESTÁNDAR DE ALGUNOS ELEMENTOS FRECUENTES	A.33
APÉNDICE 12	DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES DE PROPAGACIÓN DE ERROR	A.35
ÍNDICE ALFABÉTICO		I.1

1

INTRODUCCIÓN

1.1	EL PAPEL DE LA QUÍMICA ANALÍTICA EN LAS CIENCIAS	2
1.2	CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO	3
1.3	PASOS DE UN ANÁLISIS CUANTITATIVO TÍPICO	3
1.3.1	Selección de un método de análisis	4
1.3.2	Muestreo	4
1.3.3	Preparación de una muestra de laboratorio	4
1.3.4	Definición de replicados	5
1.3.5	Preparación de disoluciones de una muestra	5
1.3.6	Eliminación de interferencias	5
1.3.7	Calibrado y medida	5
1.3.8	Cálculo de resultados	6
1.3.9	Evaluación de los resultados y estimación de su fiabilidad	6

Los componentes de una muestra que hay que determinar se llaman con frecuencia *analitos*.

La Química Analítica se ocupa de la separación, identificación y determinación de la composición relativa de una muestra de materia. El análisis cualitativo identifica químicamente a las especies que hay en la muestra. El análisis cuantitativo establece la cantidad relativa de una o más de estas especies, o *analitos*, en términos numéricos. Para poder llevar a cabo un análisis cuantitativo, es necesario disponer de información cualitativa con anterioridad. Tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo precisan de ordinario una fase de separación.

En este texto, nos fijaremos fundamentalmente en los métodos de análisis cuantitativo y en métodos de separación en análisis. A pesar de ello ocasionalmente nos referiremos a los métodos cualitativos.

1.1 EL PAPEL DE LA QUÍMICA ANALÍTICA EN LAS CIENCIAS

La Química Analítica ha jugado un papel importante en el desarrollo de la ciencia. Por ejemplo, en 1894 Wilhelm Ostwald escribía,

La Química Analítica, o el arte de reconocer sustancias diferentes y determinar sus constituyentes, ocupa una posición privilegiada entre las aplicaciones de la ciencia, ya que las preguntas que nos permite responder surgen dondequiera que se emplee un proceso químico, con propósitos científicos o técnicos. Su suprema importancia ha hecho que se cultive asiduamente desde los mismos inicios de la historia de la Química, y sus resultados constituyen una gran parte del trabajo cuantitativo que está diseminado por todo el ámbito de la ciencia.

Desde los tiempos de Ostwald, la Química Analítica ha pasado, de ser un arte, a ser una ciencia con aplicaciones en la industria, medicina y en todas las ciencias. Como ilustración, basten unos pocos ejemplos. Las cantidades de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, que se desprenden en los gases de escape de los automóviles, se deben medir, para poder determinar la efectividad de los sistemas de control de contaminación. Las medidas cuantitativas de calcio ionizado en suero ayudan a diagnosticar enfermedades de tiroides en pacientes humanos. Las determinaciones cuantitativas de nitrógeno en alimentos establece su contenido en proteína, y de esta forma su valor nutricional. El análisis del acero durante su fabricación permite ajustar las concentraciones de carbón, níquel, y cromo, para alcanzar la fuerza, dureza, resistencia a la corrosión y ductibilidad deseadas. El contenido en mercaptano del gas de ciudad se mide de forma continua, para asegurar que el gas tiene el suficiente olor desagradable, para servir de aviso ante cualquier fuga peligrosa. Los agricultores modernos confeccionan sus pautas de fertilización e irrigación, para ajustarse a las necesidades de las plantas durante el período de crecimiento. Estas necesidades se estiman a través de análisis cuantitativos de la planta y del suelo en el cual están creciendo.

Las medidas cuantitativas analíticas juegan también un papel importante en muchas áreas de investigación en Química, Bioquímica, Biología, Geología y otras ciencias. Por ejemplo, los químicos desentrañan los mecanismos de las reacciones químicas, a partir de estudios sobre las velocidades de reacción. La velocidad de consumo de reactivos o la formación de productos en una reacción química se puede calcular a partir de medidas cuantitativas realizadas a intervalos de tiempo iguales. Medidas cuantitativas de potasio, calcio e iones sodio de los fluidos fisiológicos en animales, permite a los fisiólogos estudiar el papel que estos iones tienen en la conducción de impulsos nerviosos y la contracción y relaja-

ción de los músculos. Los científicos de materiales confían mucho en los análisis cuantitativos de los cristales de germanio y silicio, cuando realizan sus estudios sobre el comportamiento de sistemas de semiconductores. Las impurezas en estos sistemas se encuentran en un intervalo de concentración desde 1×10^{-6} a 1×10^{-10} %. Los arqueólogos identifican la fuente de cristales volcánicos (obsidiana) mediante la medida de las concentraciones de los elementos minoritarios en muestras de diversas procedencias. Este conocimiento permite a su vez reconstruir rutas comerciales prehistóricas de herramientas y armas hechas con obsidiana.

Muchos químicos y bioquímicos dedican gran parte del tiempo que pasan en el laboratorio reuniendo información cuantitativa sobre sistemas en los que están interesados. La Química Analítica es una herramienta importante en las tareas de esos investigadores.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan a partir de dos medidas. Una es el peso o volumen de la muestra que se va a analizar. La segunda es la medida de una cantidad que es proporcional a la cantidad de analito que hay en la muestra. Con este segundo paso normalmente se acaba el análisis. Los químicos clasifican los métodos analíticos en función de la naturaleza de esta última medida. En un método *gravimétrico* se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado químicamente con el que se determina. En un método *volumétrico* se mide el volumen de una solución que contiene el suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito. Los métodos *electroanalíticos* conllevan la medida de propiedades eléctricas como el potencial, la intensidad, resistencia y la cantidad de electricidad. Los métodos *espectroscópicos* se basan en la medida de la interacción existente entre la radiación electromagnética y los átomos o moléculas de analito, o bien en la producción de tales radiaciones por el analito. Finalmente hay que mencionar un grupo misceláneo de métodos, entre los que se incluyen la medida de propiedades como la relación carga-masa (*Espectroscopía de masas*), velocidad de desintegración radioactiva, calor de reacción, velocidad de reacción, conductividad térmica, actividad óptica, e índice de refracción.

La radiación electromagnética comprende rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojos, microondas y radiofrecuencia.

1.3 PASOS DE UN ANÁLISIS CUANTITATIVO TÍPICO

Un análisis cuantitativo típico comprende la secuencia de pasos que se muestran en la figura 1-1. En algunas ocasiones se puede omitir uno o más de estos pasos. Pero de ordinario, todos ellos juegan un papel muy importante en el éxito del análisis.

Los primeros 23 capítulos de este libro se centran en los 3 últimos pasos de la figura 1-1. En el paso de medida se determina una de las propiedades físicas mencionadas en el apartado 1.2. En el paso de cálculo de resultados se calcula la cantidad relativa de analito presente en las muestras. En el paso final se evalúa la calidad de los resultados y se estima su fiabilidad.

A continuación describimos cada uno de estos pasos para dar una visión de conjunto de lo que es un análisis cuantitativo.

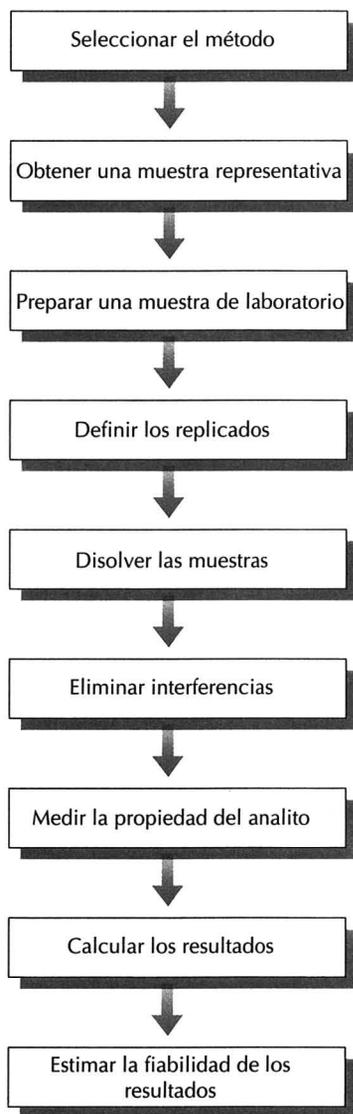


FIGURA 1-1
Pasos de un análisis cuantitativo.

Un *ensayo* es el proceso por el que se determina el contenido de un material que define el nombre de la muestra. Por ejemplo, se hace un ensayo de cinc de una aleación de cinc.

1.3.1 Selección de un método de análisis

Un paso muy importante al realizar un análisis cuantitativo es la selección del método. La elección a veces es difícil, exigiendo por parte del químico una gran experiencia e intuición. Una consideración importante a tener en cuenta es el nivel de exactitud que se requiere. Desgraciadamente, una gran fiabilidad casi siempre exige consumir mucho tiempo. El método que se selecciona es por lo general un compromiso entre la exactitud y los costos.

Una segunda consideración a tener en cuenta, en relación con el coste del análisis, es el número de muestras a analizar. Si son muchas, se puede permitir uno dedicar buena parte de tiempo en preparaciones previas como montar y calibrar aparatos y equipos, y en preparar soluciones estándar. Si tenemos tan sólo una muestra o unas pocas muestras como mucho, es mejor seleccionar un procedimiento que evite o minimice estos pasos preliminares.

Finalmente, la elección de método viene determinada por la complejidad de la muestra así como por el número de componentes en la muestra. En el apartado 29.1 se habla con detalle sobre la selección de métodos de análisis.

1.3.2 Muestreo

Para obtener información significativa de un análisis, este debe realizarse sobre una muestra cuya composición reproduzca fielmente la totalidad del material de donde ha sido obtenida. Cuando el material de partida es grande y no homogéneo, se ha de realizar un gran esfuerzo para obtener una muestra representativa. Consideremos, por ejemplo, un vagón que contiene 25 toneladas de mineral de plata. El comprador y el vendedor deben ponerse de acuerdo sobre el precio, basado sobre todo en el contenido de plata del cargamento. El mineral es de por sí heterogéneo, formado por trozos que varían en tamaño así como en su contenido en plata. El análisis que se realice sobre ese envío se deberá realizar sobre una muestra que pese aproximadamente 1 gramo. Para que el análisis sea significativo, esta pequeña muestra debe tener una composición representativa de las 25 toneladas (o aproximadamente 22.700.000 g) de mineral en el cargamento. El aislamiento de 1 g de material que refleje exactamente la composición media de cerca de 23.000.000 g de muestra, es difícil de conseguir, y por ello es necesario una manipulación cuidadosa y sistemática de todo el cargamento.

Muchos de los problemas de muestreo son más fáciles de resolver que el ejemplo descrito. De cualquier manera, tanto si la muestra es simple como si es compleja, el químico debe asegurarse siempre de que la muestra que va a utilizar es representativa del total antes de comenzar a realizar el análisis. Una descripción detallada de cómo son muestreados diferentes tipos de materiales se presenta en el apartado 30.1.

1.3.3 Preparación de una muestra de laboratorio

Una muestra sólida de laboratorio se muele para disminuir el tamaño de partícula, se mezcla para asegurar la homogeneidad, y se almacena durante largos períodos de tiempo antes de que el análisis se lleve a cabo. Durante cada uno de estos pasos se puede producir la absorción o desorción de agua, dependiendo de la humedad del ambiente. Es una buena norma secar las muestras justo antes de realizar el análisis, dado que la toma o pérdida de agua cambia la composición química de los sólidos. O bien se puede determinar el contenido de humedad de la muestra a lo largo del análisis por un procedimiento analítico a parte. Una información más

completa sobre la preparación de muestras para análisis y la eliminación del contenido en humedad se da en el capítulo 30.

1.3.4 Definición de replicados

En muchos análisis químicos se utilizan varias muestras o replicados, cuyos pesos o volúmenes se han medido cuidadosamente, utilizando una balanza analítica o bien un aparato volumétrico de precisión. La repetición mejora la calidad de los resultados y suministra una medida de su fiabilidad.

Instrucciones detalladas de técnicas de medida de pesos y volúmenes de muestras aparecen en los apartados 33.4 y 33.8.

1.3.5 Preparación de disoluciones de una muestra

Muchos análisis se realizan sobre disoluciones de las muestras. Idealmente, el disolvente debe disolver a toda la muestra (no sólo al analito) de forma rápida y por completo. Las condiciones de disolución deben ser suficientemente suaves para que no se produzcan pérdidas de analito. Por desgracia, muchos de los materiales que se tienen que analizar son insolubles en los disolventes más comunes. Como por ejemplo, silicatos, polímeros de alto peso molecular, o muestras de tejidos animales. La conversión del analito de esos materiales en una forma soluble puede ser difícil y además exigir mucho tiempo. Algunos métodos para la descomposición y disolución de muestras aparecen en varias partes del capítulo 34.

1.3.6 Eliminación de interferencias

Muy pocas propiedades químicas o físicas de importancia en un análisis químico son exclusivas de una sola especie química. Más bien las reacciones utilizadas y las propiedades medidas son características de un grupo de elementos o compuestos. Aquellas especies diferentes del analito que afectan a la medida final se conocen como *interferencias*. Antes de hacer la medida final, se debe diseñar un esquema para aislar los analitos de las interferencias. Para eliminar las interferencias no existen unas reglas rígidas ni rápidas; de hecho la resolución de este problema puede ser uno de los más dificultosos al realizar un análisis. En los capítulos 26 al 28 se describen algunos métodos de separación.

1.3.7 Calibrado y medida

Todos los resultados analíticos dependen de una medida final X de una propiedad física del analito. Esta propiedad debe variar de forma reproducible y conocida con la concentración del analito c_A . Idealmente, la medida de la propiedad física debe ser directamente proporcional a la concentración. Esto es,

$$c_A = k X$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La constante k , excepto en dos casos, se determina empíricamente a partir de patrones de concentraciones conocidas c_A . Las dos excepciones son los métodos gravimétricos y los coulombimétricos, que se tratan en los capítulos 4 y 18, respectivamente. El proceso de determinación del valor de k es un paso muy importante en la mayoría de los análisis y se denomina *calibrado*.

Replicados son porciones de un material, de aproximadamente el mismo tamaño, que se someten a un procedimiento analítico, al mismo tiempo y de la misma manera.

Las técnicas o reacciones aplicables a un solo analito se dice que son *específicas*. Las técnicas o reacciones aplicables sólo a unos pocos analitos son *selectivas*.

1.3.8 Cálculo de resultados

Calcular las concentraciones de analito a partir de los datos experimentales de ordinario es una tarea sencilla e inmediata, en particular con las calculadoras y ordenadores modernos. Estos cálculos se basan en los datos experimentales brutos de la medida hecha, en la estequiometría de la reacción química sobre la que se basa el análisis, y en los factores instrumentales. Estos cálculos se verán a lo largo de este libro.

1.3.9 Evaluación de los resultados y estimación de su fiabilidad

Los resultados analíticos quedan incompletos sin una estimación de su fiabilidad. El analista debe dar alguna medida de las incertidumbres asociadas con los resultados obtenidos para que los datos puedan tener algún valor. En los capítulos 2 y 3 se detallan algunos métodos para llevar a cabo este importante paso en el proceso de análisis.

2

ERRORES EN ANÁLISIS QUÍMICO

2.1	DEFINICIÓN DE TÉRMINOS	9
2.1.1	La media y la mediana	9
2.1.2	Precisión	10
2.1.3	Exactitud	13
2.1.4	Tipos de error en datos experimentales	13
2.2	ERRORES DETERMINADOS	14
2.2.1	Fuentes de errores determinados	15
2.2.2	Efecto de errores determinados en los resultados analíticos	16
2.2.3	Detección de errores instrumentales y personales determinados	17
2.2.4	Detección de errores determinados de método	17
2.3	ERRORES CRASOS	19
2.4	ERRORES INDETERMINADOS	19
2.4.1	Fuentes de error indeterminado	19
2.4.2	Distribución de datos experimentales	20
2.5	LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE RESULTADOS CALCULADOS	22
2.5.1	Desviación estándar de sumas y diferencias	22
2.5.2	Desviación estándar de productos y cocientes	23
2.5.3	Desviación estándar de potencias y raíces	25
2.5.4	La desviación estándar de logaritmos y antilogaritmos	26
2.6	MODOS DE PRESENTACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS	27
2.6.1	Convenio de cifras significativas	28
2.6.2	Cifras significativas en cálculos numéricos	28
2.6.3	Redondeo de los datos	30
2.6.4	Redondeo de resultados obtenidos en cálculos químicos	30
	CUESTIONES Y PROBLEMAS	32

Es imposible realizar un análisis químico de forma que los resultados estén totalmente libres de errores o incertidumbres. Nuestro objetivo es mantener estos errores a unos niveles tolerables y estimar su magnitud con una exactitud aceptable. En este capítulo estudiamos la naturaleza de los errores experimentales y sus efectos sobre los resultados analíticos.

Partes por millón (ppm), es decir, 20,00 partes de hierro (III) por un millón de partes de disolución.

El efecto de los errores en los datos analíticos se ilustra en la figura 2-1, que muestra los resultados de la determinación cuantitativa de hierro (III). Se analizaron con el mismo procedimiento seis porciones iguales de una disolución acuosa que se sabía contenía exactamente 20,00 ppm de hierro (III). Nótese que la dispersión de resultados va desde 19,4 ppm hasta 20,3 ppm de hierro (III). El valor medio de los datos \bar{x} es 19,8 ppm.

El verdadero valor de una medida nunca es conocido exactamente.

Todas las medidas van afectadas de cierta incertidumbre, que se combinan para dar lugar a unos resultados dispersos, como los que se muestran en la figura 2-1. Las incertidumbres de las medidas no se pueden eliminar nunca por completo, por lo que en general se desconoce el verdadero valor de cualquier cantidad. Sin embargo, se puede evaluar la magnitud del error probable cometido al realizar una medida. Es posible, pues, establecer límites, dentro de los cuales está comprendido el verdadero valor de la cantidad medida a un nivel dado de probabilidad.

Rara vez es fácil estimar la fiabilidad de los datos experimentales. No obstante, se deben hacer dichas estimaciones, *porque dar los datos con fiabilidad desconocida no tiene ningún valor*. Además, cuando se tienen resultados que no son muy exactos, éstos pueden tener un valor considerable si se conoce sus límites de incertidumbre.

Desgraciadamente, no hay ningún método simple o de aplicabilidad general para determinar la fiabilidad de un dato con una seguridad absoluta. A menudo, se necesita el mismo trabajo para estimar la calidad de los resultados experimentales que para obtenerlos. La fiabilidad se puede evaluar de distintas formas. Se pueden diseñar experimentos en los cuales se ponga de manifiesto la presencia de errores. Se pueden analizar patrones de composición conocida, para comparar los resultados con esa composición conocida. Unos pocos minutos en una biblioteca, consultando bibliografía de Química Analítica, pueden ser provechosos. Un equipo calibrado aumenta la calidad de los datos. Finalmente, se pueden aplicar tests estadísticos a los datos. Ninguna de estas opciones es perfecta. Por ello, al final, siempre se tiene que formular *juicios* sobre exactitud probable de nuestros resultados. Estos juicios tienden a ser más severos y menos optimistas a medida que se tiene mayor experiencia.

Una de las primeras preguntas a las que hay que responder antes de comenzar un análisis es "¿Cuál es el máximo error que se puede tolerar en el resultado?". La respuesta a esta pregunta determina el tiempo que se va a gastar en el análisis. Por ejemplo, un intento por mejorar la exactitud de un análisis puede llevar horas, días, o incluso semanas de trabajo adicional. *Nadie puede permitirse el lujo de emplear tiempo en generar datos con una exactitud mayor de la que se requiere*.

En este capítulo consideramos los tipos de errores que se encuentran en análisis químico, los métodos para reconocer los errores, y las técnicas para estimar y dar cuenta de su magnitud.¹

¹ Para más detalles sobre el análisis de errores, ver A. Currie, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2ª ed., I.M. Kolthoff y P.J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, Capítulo 4. New York: Wiley, 1978; y J. Mandel, *ibid.*, Capítulo 5.

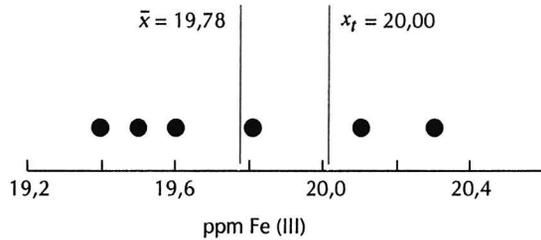


FIGURA 2-1

Resultados de 6 determinaciones repetidas de hierro en muestras acuosas de una disolución estándar, que contiene 20,00 ppm de hierro (III).

2.1 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

Los químicos analizan de dos a cinco porciones (*replicados*) de una muestra, aplicando el mismo procedimiento. Los resultados individuales de una serie de medidas rara vez son idénticos (figura 2-1), por lo que se toma el valor central o "mejor" valor como resultado de la serie. Justificamos el esfuerzo adicional requerido para analizar varias muestras por dos razones. Primera, el valor central de un conjunto debe ser más fiable que cualquiera de los resultados individuales. Segunda, la variación de los datos debe dar una medida de la incertidumbre que tiene el resultado central. Como *valor central*, puede tomarse o la *media* o la *mediana* de una serie de medidas repetidas.

2.1.1 La media y la mediana

Media, *media aritmética* y *promedio* (\bar{x}) son sinónimos de la cantidad obtenida dividiendo la suma de resultados de medidas repetidas por el número de medidas de la serie:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.1)$$

El símbolo $\sum x_i$ significa sumar todos los valores x_i de las medidas repetidas.

donde x_i representa los valores individuales de x que constituyen la serie de N medidas repetidas.

La *mediana* de una serie de datos es el dato que queda en el centro, cuando los datos se ordenan por magnitud, de forma que haya igual número de datos mayores y menores que la mediana. En el caso de un número impar de resultados, la mediana puede estimarse directamente. Si el número es par, se toma como mediana la media del par central.

La *mediana* es el valor central de una serie de datos que han sido ordenados en orden creciente o decreciente.

EJEMPLO 2.1

Calcular la media y mediana de los datos que se muestran en la figura 2-1.

$$\begin{aligned} \text{media} = \bar{x} &= \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} \\ &= 19,78 \approx 19,8 \text{ ppm Fe} \end{aligned}$$

Dado que la serie contiene un número par de medidas, la mediana es la media del par central:

$$\text{mediana} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm Fe}$$

En el caso ideal, la media y la mediana son idénticas. Frecuentemente no lo son, en particular cuando el número de medidas de la serie es pequeño.

La **precisión** es la proximidad de una medida respecto a otra hecha del mismo modo.

La ecuación 2-2 se aplica a series pequeñas de datos. Indica que hay que hallar las desviaciones de los valores x_i respecto a la media, \bar{x} , elevarlas al cuadrado, sumarlas, dividir la suma por $N - 1$, y hallar la raíz cuadrada. La cantidad $N - 1$ se llama *número de grados de libertad*.

Muchas calculadoras científicas y los paquetes informáticos de ordenadores tienen incorporada la función de desviación estándar. Si se usan las funciones incorporadas para calcular la desviación estándar de pequeñas series de datos, asegurarse si la función utilizada usa el número de grados de libertad o N .

La desviación respecto a la media se obtiene restando de la media de una serie de resultados cada una de las medidas individuales.

2.1.2 Precisión

Precisión indica la concordancia entre dos o más medidas que han sido hechas *exactamente de la misma manera*. Hay varias formas de expresar la precisión.

Desviación estándar (s)

La desviación estándar es un término estadístico que usan los científicos e ingenieros como una medida de la precisión. Para una serie pequeña de datos, calculamos la desviación estándar s de la muestra usando la ecuación siguiente:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2.2)$$

donde $x_i - \bar{x}$ es la *desviación respecto a la media* de la medida i .

Varianza (s^2)

La varianza es simplemente el cuadrado de la desviación estándar:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (2.3)$$

La tabla 2-1 muestra cómo obtener la desviación estándar y la varianza de los datos de la figura 2-1. La desviación estándar es 0,35 ppm Fe, la varianza es 0,13 (ppm Fe)², y el número de grados de libertad ($N - 1$) es 5. El significado de estos tres términos en Estadística se discute en el apartado 3.1.

Nótese que la desviación estándar tiene las mismas unidades que los datos, mientras que la varianza tiene las unidades de los datos al cuadrado. Los científicos e ingenieros tienden a utilizar la desviación estándar en vez de la varianza como medida de la precisión, porque es más fácil relacionar la precisión de una medida con la medida misma si ambas tienen las mismas unidades. Por otra parte, veremos que las varianzas tienen la ventaja de ser aditivas.

Otra expresión de la desviación estándar

Para calcular s con una calculadora que no tenga una función para el cálculo de la desviación estándar, es más fácil usar la siguiente transformación de la ecuación 2-2: