

# Solución al Reactivo: Primer Examen Parcial de un Curso de Métodos Físicoquímicos de Análisis Instrumental

Alberto Rojas-Hernández, Gaaan Arturo Álvarez-Romero, José Luis Córdova-Frunz, Guillermo A. Vázquez-Coutiño, Marú Teresa Ramírez-Silva\*

## Introducción

En el número anterior de la revista (vol. 16, núm. 2, pp. 114-115) se presentó un reactivo constituido por dos problemas de examen para un curso de la licenciatura en Química de la UAM-Iztapalapa. A continuación se presentan las respuestas que consideramos correctas, junto con algunos comentarios.

En las tablas 1 y 2 se reproducen las que se presentaron en el Reactivo, por si el lector no lo tiene a la mano.

## Solución al Problema 1

1.a) Clasificar el método de análisis cuantitativo como curva de calibración, adiciones patrón o valoración, directo o indirecto, con o sin efecto de dilución. Justificar su respuesta.

De acuerdo con la tabla 1, las adiciones del estándar de la disolución de Cu se hacen directamente sobre la disolución problema (de concentración de Cu desconocida). Como además se dice que la disolución proviene de un lixiviado de cobre que contiene amoníaco aproximadamente 2M (que se considera que sólo forma el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ), el método de análisis cuantitativo corresponde a una curva de adiciones patrón indirecta con efecto de dilución. En nuestros cursos, se aplica el adjetivo *indirecto(a)* al método (o técnica) que utiliza una reacción previa para desarrollar la propiedad a medir; por otra parte, la curva tiene un efecto de dilución porque el volumen total va en aumento (aunque en este caso el efecto es relativamente pequeño, comparado con el volu-

\* Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química. Área de Química Analítica. Apdo. Postal: 55-534. 09340 México, DF.

Tabla 2. Datos de la curva preparada para el problema 2 del Reactivo.

$m_{\text{Cu}}$ /mg	99.882	149.82	199.76	249.71	299.65
$A^{(459)}$	0.921	1.322	1.921	2.510	2.706

men de la disolución problema, por la magnitud del volumen acumulado del estándar).

1.b) Graficar la absorbancia a 610 nm como función de la concentración de Cu(II) proveniente de la disolución estándar. ¿La función observada corresponde a una línea recta?

Fundamentar su respuesta a esta pregunta, deduciendo algebraicamente la relación funcional entre las variables que se grafican.

Para calcular las concentraciones de Cu(II) en cada una de las disoluciones, hay que considerar las contribuciones de la disolución problema y de la disolución estándar, de manera que:

$$[\text{Cu(II)}] = [\text{Cu(II)}]_{\text{prob}} + [\text{Cu(II)}]_{\text{est}} = \frac{V_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} + \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \quad (1)$$

En la tabla 3 se presentan los resultados de la aplicación de la ecuación 1 para obtener las concentraciones de Cu(II) proveniente del estándar, expresadas tanto en mol L<sup>-1</sup> como en mg L<sup>-1</sup> (ppm); para este segundo cálculo debe recordarse que la masa molar del Cu es 63.546 g mol<sup>-1</sup>. En la figura 1 se presenta la gráfica que se pide en este inciso (b) del problema 1.

De las concentraciones en partes por millón (ppm),

Tabla 1. Estrategia de preparación de disoluciones para el problema 1 del Reactivo. La concentración de la disolución estándar de CuSO<sub>4</sub> utilizada es de 0.4205 M.

Sistema	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{prob}}$ /mL	10.0	–									
$V_{\text{est}}$ / $\mu\text{L}$ *	0	50	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$V_{\text{est}}$ / $\mu\text{L}$ **	0	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230
$A^{(610)}$ ***	0.413	0.524	0.579	0.623	0.668	0.724	0.779	0.857	0.890	0.952	0.984

\*  $V_{\text{est}}$  es el volumen adicionado del estándar.

\*\*  $V_{\text{est}}$  es el volumen acumulado del estándar agregado a los 10.0 mL del problema.

\*\*\* La absorbancia a 610 nm,  $A^{(610)}$ , se mide en el sistema después de cada adición de estándar.

**Tabla 3.** Concentraciones del Cu(II) que proviene de la disolución estándar en cada uno de los sistemas de la tabla 1. (Problema 1 del Reactivo.)

Sistema	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1000[Cu(II)] <sub>est</sub> / mol L <sup>-1</sup>	0	2.092	2.923	3.751	4.575	5.396	6.214	7.029	7.841	8.649	9.454
[Cu(II)] <sub>est</sub> / mg L <sup>-1</sup>	0	132.9	185.7	238.3	290.7	342.9	394.9	446.7	498.2	549.6	600.8

mostradas en el último renglón de la tabla 3, y de las absorbancias que se muestran en la tabla 1 para cada sistema, se obtiene la curva que se muestra en la figura 1.

En este caso, a pesar de que el método de análisis cuantitativo presenta efecto de dilución, los resultados sin corregir muestran una tendencia lineal porque la dilución máxima es del orden de 2.3% (en el último sistema, donde el volumen acumulado del estándar es de 0.23 mL en un sistema con volumen inicial igual a 10.00 mL).

Esto se debe a que si solamente el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  absorbe radiación electromagnética de 610 nm y si se cumple la ley de Beer; por las condiciones impuestas durante la lixiviación y de acuerdo a la ecuación (1) se deduce que:

$$\begin{aligned}
 A^{(610)} &= \epsilon_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} l [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} [\text{Cu(II)}] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{v_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} + \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{v_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] \quad (2)
 \end{aligned}$$

donde  $\epsilon_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)}$  es el coeficiente de absortividad del complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $l$  es la longitud de paso óptico de la celda y  $k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} = \epsilon_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} l$  es el factor de respuesta.

Si ahora se considera que  $v_{\text{prob}} \gg V_{\text{est}}$  y entonces  $v_{\text{prob}} \approx (v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})$ , cuando se hace la aproximación sólo en el denominador del término que corresponde a la contribución del problema en la ecuación (2), se tiene:

$$\begin{aligned}
 A^{(610)} &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left( \frac{v_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right) + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left( \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right) \\
 &\approx k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left( \frac{v_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{v_{\text{prob}}} \right) + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left( \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right) \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} C_{\text{prob}} + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} [\text{Cu(II)}]_{\text{est}} \quad (3)
 \end{aligned}$$

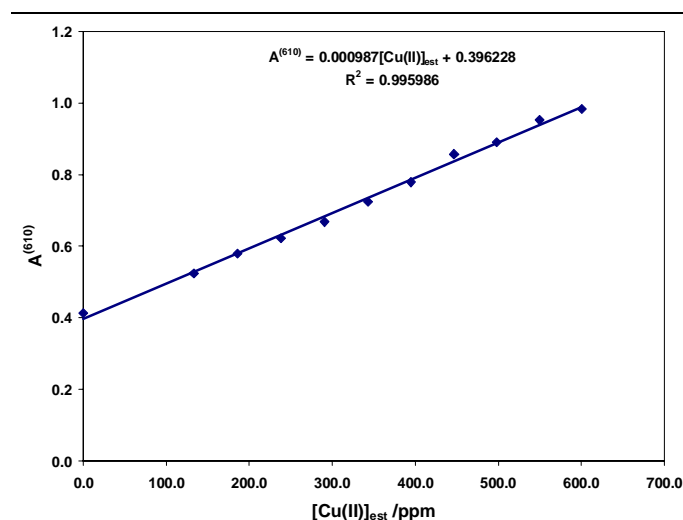
Por lo tanto, la aproximación efectuada para obtener la ecuación (3) explica el que la curva de la figura 1 sea

prácticamente lineal, a pesar de que el sistema tiene un efecto de dilución. Por lo tanto, en este caso se puede proceder directamente a resolver el problema con estos datos, sin corregir el efecto de dilución.

*1.c) Determinar la concentración de Cu(II) en el lixiviado amoniacal y su incertidumbre. Expresar su resultado en partes por millón de Cu(II) (ppm ó mg L<sup>-1</sup>).*

En un contexto contemporáneo, contestar esta pregunta implica realizar un procedimiento de regresión lineal de los datos por mínimos cuadrados. En el caso particular de este problema 1 existe una referencia cuya consulta resulta muy importante para que la respuesta dada en este inciso sea correcta (Bruce y Gill, 1999), aunque también puede consultarse la referencia de Miller y Miller (2000) para profundizar o revisar otros enfoques sobre el tema.

Para poder realizar estos cálculos en un examen de una hora y media, con la única ayuda de una calculadora progra-



**Figura 1.** Absorbancia a 610 nm como una función de la concentración del Cu(II) que proviene de la disolución estándar. (Problema 1 del Reactivo.) Los datos se representan con los marcadores de rombos (◆) y su tendencia con línea continua. La curva es prácticamente lineal y se puede utilizar directamente por la pequeña dilución del sistema. La ecuación que se presenta en la curva es la curva de tendencia calculada con la aplicación Excel de Microsoft® directamente sobre la gráfica, en donde los parámetros de la regresión no se han redondeado todavía a su mínima expresión.

mable, es necesario tener en cuenta las ecuaciones de la (4) a la (15); a saber:

$$\bar{x} = \frac{\sum (x_i)}{N} \tag{4}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum (y_i)}{N} \tag{5}$$

$$S_{xx} = \sum_i [(x_i - \bar{x})^2] = \sum_i [(x_i)^2] - N(\bar{x})^2 \tag{6}$$

$$S_{yy} = \sum_i [(y_i - \bar{y})^2] = \sum_i [(y_i)^2] - N(\bar{y})^2 \tag{7}$$

$$S_{xy} = \sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})] = \sum_i [(x_i y_i)] - N(\bar{x}\bar{y}) \tag{8}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \tag{9}$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \tag{10}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \tag{11}$$

$$s_m = \frac{s_y}{\sqrt{S_{xx}}} \tag{12}$$

$$s_b = s_y \sqrt{\frac{\sum_i [(x_i)^2]}{N S_{xx}}} \tag{13}$$

$$s_{mb} = -\frac{\bar{x}(s_y)^2}{S_{xx}} \tag{14}$$

$$R^2 = \frac{(S_{xy})^2}{(S_{xx})(S_{yy})} \tag{15}$$

común y la ecuación (14) define el término de covarianza ( $s_{mb}$ ) entre la pendiente ( $m$ ) y la ordenada al origen ( $b$ ), que son los parámetros de la regresión.

En la tabla 4 se presentan los valores calculados para la regresión de los datos de las tablas 1 y 3. Los valores de la variable independiente ( $x$ ) se identifican con la concentración del Cu que proviene del estándar expresada en partes por millón, en tanto que los valores de la variable dependiente ( $y$ ) se identifican con las absorbancias.

Como se hace normalmente en el método de adiciones patrón y siguiendo a Bruce y Gill (1999), el valor promedio de la concentración de la disolución problema se calcula por medio de la ecuación (16):

$$C_{prob} = \frac{b}{m} \tag{16}$$

en tanto que la incertidumbre en el valor de esta concentración problema puede estimarse por medio de su desviación estándar, la cual debe calcularse como la raíz cuadrada de su varianza, dada por la ecuación (17):

$$(s_{C_{prob}})^2 = (C_{prob})^2 \left\{ \left( \frac{s_m}{m} \right)^2 + \left( \frac{s_b}{b} \right)^2 - 2 \left( \frac{s_{mb}}{mb} \right) \right\} \tag{17}$$

Por lo tanto, aplicando las ecuaciones (16) y (17) a los datos de la tabla 4, se tiene

$$C_{prob} = \frac{b}{m} = \frac{0.3962}{9.87(10^{-4}) \text{ ppm}^{-1}} = 401.42 \text{ ppm}$$

y

$$\begin{aligned} s_{C_{prob}} &= C_{prob} \sqrt{\left( \frac{s_m}{m} \right)^2 + \left( \frac{s_b}{b} \right)^2 - 2 \left( \frac{s_{mb}}{mb} \right)} \\ &= 401.42 \text{ ppm} \sqrt{\left( \frac{2.09(10^{-5})}{9.87(10^{-4})} \right)^2 + \left( \frac{0.00791}{0.3962} \right)^2 - 2 \left[ \frac{-1.46(10^{-7})}{9.87(10^{-4})(0.3962)} \right]} \\ &= 16.03 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Ahora bien, si se desea construir el intervalo de confianza al 95% del nivel de significancia utilizando una estadística t-Student para pequeñas muestras, debe utilizarse el valor crítico de t con 9 grados de libertad, que en este caso es:  $t_{(0.05,9)} = 2.262159$ .

**Tabla 4.** Cálculos intermedios para la regresión de los datos del problema 1. Los valores de x representan las concentraciones del Cu que provienen del estándar, en tanto que los valores de y representan las absorbancias medidas. (Problema 1 del Reactivo.)

$\bar{x}$ /ppm	$\bar{y}$	$S_{xx}$ / ppm <sup>2</sup>	$S_{yy}$	$S_{xy}$ / ppm	$s_y$	$m$ / ppm <sup>-1</sup>	$b$	$s_m$ / ppm <sup>-1</sup>	$s_b$	$s_{mb}$ / ppm <sup>-1</sup>
334.61	0.72664	346,136	0.3389	341.791	0.012293	9.87(10 <sup>-4</sup> )	0.3962	2.09(10 <sup>-5</sup> )	0.00791	-1.46(10 <sup>-7</sup> )

El resultado al obtener este intervalo de confianza debe expresarse entonces como:

$$[\text{Cu(II)}]_{\text{prob}} = C_{\text{prob}} \pm t_{(0,05,9)} s_{C_{\text{prob}}} = (401 \pm 36) \text{ ppm}$$

1.d) Determinar el factor de respuesta (factor de proporcionalidad) del  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  en este sistema y su incertidumbre. Expresar correctamente sus unidades

De las ecuación 3 se puede observar que la pendiente de la recta obtenida con los resultados experimentales es un estimador del factor de respuesta de la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , si se considera que la formación de esta especie es cuantitativa.

Por otra parte, en la tabla 4 se tienen los estimadores para la pendiente y su desviación estándar.

Finalmente, para construir el intervalo de confianza de esos estimadores se puede considerar el mismo valor de  $t_{(0,05,9)} = 2.262159$ .

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} &= (9.87 \pm 0.209 (2.262159) (10^{-4}) \text{ ppm}^{-1} \\ &= (9.87 \pm 0.47) (10^{-4}) \text{ ppm}^{-1} \end{aligned}$$

### Solución al Problema 2

2.a) Clasificar el método de análisis cuantitativo como curva de calibración, adiciones patrón o valoración, directo o indirecto, con o sin efecto de dilución. Justificar su respuesta. (0.5 puntos)

En el caso del segundo problema del Reactivo, se observa que las disoluciones del estándar no contienen contribución de la disolución problema a la concentración del cobre, por lo que se trata de una curva de calibración. Por otra parte, como se utiliza la adición de un reactivo para realizar la extracción y formar una sustancia que también es la responsable de la respuesta medida, el método es indirecto. Finalmente, como se dice que al "...atacar independientemente tres muestras de latón comercial con masas de 236.4 mg, 237.0 mg, 236.8 mg, y seguir exactamente el mismo procedimiento con ...", debe entenderse que las extracciones de las disoluciones estándar y problema se hacen siempre con las mismas cantidades de disolución clorofórmica, por lo que el método no presenta efecto de dilución.

2.b) Obtener el porcentaje másico promedio del Cu contenido en el latón comercial, así como su desviación estándar, considerando solamente las tres repeticiones.

Al graficar los datos de la tabla 2 se observa que siguen una tendencia lineal, por lo que se procede a realizar su ajuste de regresión lineal por mínimos cuadrados. En la figura 2 se muestra la representación gráfica de este procedimiento y la

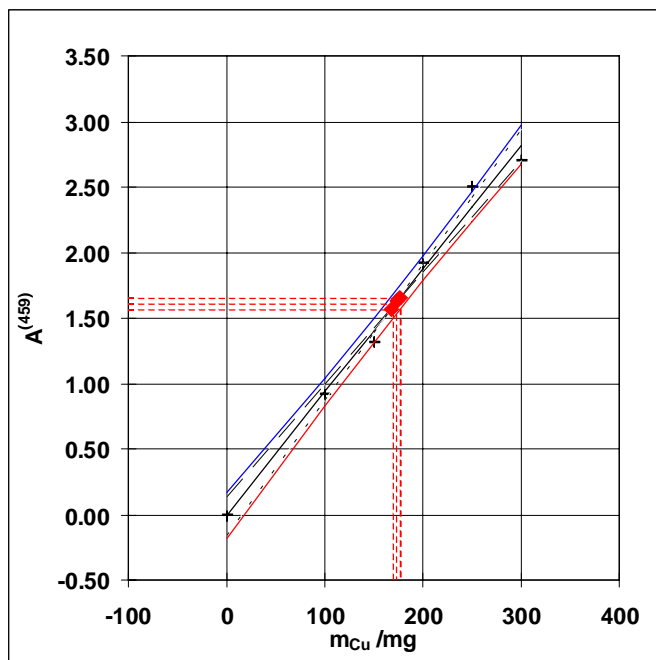


Figura 2. Representación gráfica de la regresión lineal de los datos de la tabla 2. (Problema 2 del Reactivo.) Los rombos y líneas punteadas correspondientes representan la interpolación de las absorbancias de los problemas para obtener la masa de Cu en cada una de las repeticiones del análisis.

interpolación de los datos de absorbancia de los tres problemas (1.569, 1.636 y 1.659) en la curva de calibración.

Debe enfatizarse que estos datos siguen una tendencia lineal porque se está suponiendo que todos los volúmenes de disolución clorofórmica utilizados son iguales y que el avance del proceso de extracción es constante.

La curva ajustada obtenida por la regresión es:

$$A^{(459)} = (0.00945 \pm 0.00091)m_{\text{Cu}} + (-0.01 \pm 0.18) \quad (18)$$

cuando la masa del Cu está dada en miligramos.

Así, al interpolar los valores de absorbancia de cada problema en la curva de calibración se obtienen los valores de masa de cobre mostrados en el segundo renglón de la tabla 5.

Por lo tanto, de acuerdo a los datos de la tabla 5, el mejor

Tabla 5. Resultados obtenidos al interpolar las repeticiones para el análisis de cobre en la figura 2 o de acuerdo a la ecuación (18). (Problema 2 del Reactivo.)

Absorbancia a 459 nm	1.569	1.636	1.659
masa de cobre /mg	167.07	174.16	176.59
masa de latón /mg	236.4	237.0	236.8
Porcentaje de Cu	70.67	73.48	74.57

## REACTIVOS

estimador del porcentaje de cobre contenido en el latón, obtenido por estadística descriptiva, es:

$$\overline{\%Cu}_{\text{prob}} = \frac{70.67\% + 73.48\% + 74.57\%}{3} \approx 72.91\%$$

en tanto que el mejor estimador de la desviación estándar del porcentaje de cobre en la muestra, obtenido por estadística descriptiva, es:

$$S_{\%Cu_{\text{prob}}} = \sqrt{\frac{(70.67 - 72.91)^2 + (73.48 - 72.91)^2 + (74.57 - 72.91)^2}{(3 - 1)}} \% \approx 2.012\%$$

### Comentarios

Con respecto a los problemas de este reactivo, cabe señalar que hemos notado que plantear y resolver este tipo de examen cuesta trabajo a los alumnos del nivel licenciatura, tal vez porque requiere integrar varios conocimientos que, aunque ya deben conocer y manejar, exige que ya hayan sido desarrolladas ciertas habilidades del pensamiento formal. En el caso del tratamiento de los datos al parecer los alumnos no están muy acostumbrados a acompañar los valores promedio con la estimación de una incertidumbre, aunque cada vez más los textos de química analítica a nivel licenciatura ya están incorporando este tipo de cálculos en forma rutinaria (ver por ejemplo el libro de Skoog y col., 2004).

Tal vez por esta razón los alumnos difícilmente resuelven completamente el examen en 1.5 horas.

### Comentarios específicos sobre el problema 1 del Reactivo

¿Qué tan buena es la aproximación en la ecuación (3) y hasta dónde sería mejor utilizar la corrección por dilución en este ejemplo?

Al deducir la ecuación (3) se decidió aplicar la aproximación  $v_{\text{prob}} \approx (v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})$  solamente en un término de la suma. También se podría hacer la misma aproximación en el otro

término; o se pueden multiplicar ambos términos de la ecuación (2) por el factor de dilución  $\{(v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})/v_{\text{prob}}\}$  para “corregir el efecto de dilución” (Skoog y col., 2004). ¿Qué es lo que más conviene hacer en estos casos?

Al multiplicar la ecuación (1) por el factor de dilución, es posible definir una concentración de cobre corregida por dilución,  ${}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]$ , de acuerdo con la ecuación (19):

$$\begin{aligned} {}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}] &\equiv [\text{Cu(II)}] \left\{ \frac{(v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})}{v_{\text{prob}}} \right\} \\ &= {}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]_{\text{prob}} + {}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]_{\text{est}} \\ &= C_{\text{prob}} + \frac{(V_{\text{est}} C_{\text{est}})}{v_{\text{prob}}} \end{aligned} \quad (19)$$

Esta concentración “corregida” representa la concentración de cobre que habría en el sistema si el volumen total permaneciera constante e igual al inicial.

Por lo tanto, si en la ecuación (2) se aplica la aproximación  $v_{\text{prob}} \approx (v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})$  en el denominador de los sumandos del miembro derecho, se obtiene la ecuación (20):

$$\begin{aligned} A^{(610)} &= k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{v_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] + k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] \\ &\approx k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} C_{\text{prob}} + k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{v_{\text{prob}}} \right] \\ &= k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} C_{\text{prob}} + k_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left( {}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]_{\text{est}} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Por otra parte, también es posible definir una “absorbancia corregida por dilución” que represente la absorbancia que tendrían los sistemas si el volumen total permaneciera constante e igual al inicial, multiplicando la absorbancia observada o medida –ecuación (2)– por el factor de dilución  $\{(v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})/v_{\text{prob}}\}$ . Esta definición, combinada con la ecuación (2), se muestra en la ecuación (21).

**Tabla 6.** Concentraciones corregidas del Cu(II) que proviene de la disolución estándar y absorbancias corregidas, por el efecto de dilución, para cada uno de los sistemas de la tabla 1. (Se han agregado los renglones de  ${}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]_{\text{est}}$  y  $A^{(610)}$  para facilitar la comparación de los valores.)

Sistema	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Factor de dilución $\{(v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})/v_{\text{prob}}\}$	1.000	1.005	1.007	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019	1.021	1.023
$[\text{Cu(II)}]_{\text{est}} / \text{mg L}^{-1}$	0.0	132.9	185.7	238.3	290.7	342.9	394.9	446.7	498.2	549.6	600.8
${}_{\text{corr}}[\text{Cu(II)}]_{\text{est}} / \text{mg L}^{-1}$	0.0	133.6	187.0	240.5	293.9	347.4	400.8	454.3	507.7	561.1	614.6
$A^{(610)}$	0.413	0.524	0.579	0.623	0.668	0.724	0.779	0.857	0.890	0.952	0.984
${}_{\text{corr}}A^{(610)}$	0.413	0.527	0.583	0.629	0.675	0.733	0.791	0.872	0.907	0.972	1.007

$$\begin{aligned}
 {}_{\text{corr}} A^{(610)} &\equiv A^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}}{V_{\text{prob}}} \right] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{prob}} C_{\text{prob}}}{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] \left[ \frac{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}}{V_{\text{prob}}} \right] + \\
 &+ k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}} \right] \left[ \frac{V_{\text{prob}} + V_{\text{est}}}{V_{\text{prob}}} \right] = \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} C_{\text{prob}} + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} \left[ \frac{V_{\text{est}} C_{\text{est}}}{V_{\text{prob}}} \right] \\
 &= k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} C_{\text{prob}} + k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^{(610)} ({}_{\text{corr}} [\text{Cu}(\text{II})]_{\text{est}}) \quad (21)
 \end{aligned}$$

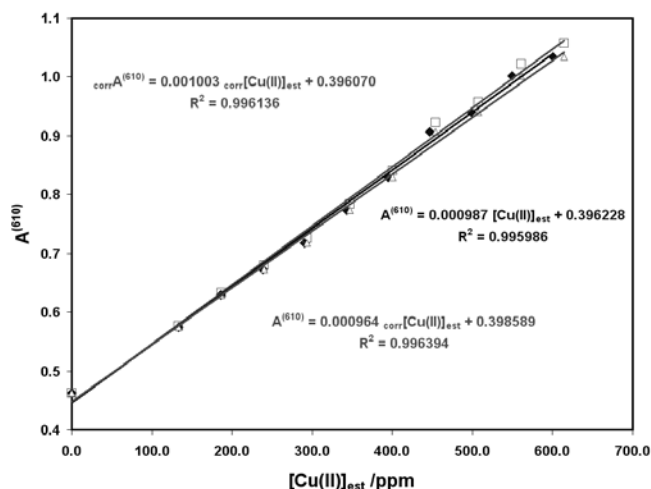
Con el fin de comparar los resultados que se obtendrían al utilizar las ecuaciones (20) o (21) –y no la (3)– para resolver el problema 1 del Reactivo, en la tabla 6 se muestran los valores corregidos de la concentración que proviene de la disolución estándar y de la absorbancia para los sistemas de la tabla 1.

En la figura 3 se presentan las gráficas: de la ecuación (3) –rombos llenos  $\blacklozenge$ , de la ecuación (20) –triángulos huecos  $\triangle$ , y de la ecuación (21) –cuadrados huecos  $\square$ . En dicha figura se puede apreciar que los tres tratamientos de los datos dan lugar a tendencias lineales muy semejantes, estadísticamente hablando, aunque estrictamente sólo los datos de la ecuación (21) corresponden a la ecuación de una recta sin hacer aproximaciones!

Como ya se señaló anteriormente, el hecho de que las ecuaciones (3) y (20) puedan tratarse como rectas se debe a la validez de la aproximación  $v_{\text{prob}} \approx (v_{\text{prob}} + V_{\text{est}})$  para este ejemplo. Esto podría cumplirse en forma razonable siempre que  $V_{\text{est}} \leq 0.05v_{\text{prob}}$ .

Si se aplica el mismo tratamiento estadístico mostrado anteriormente para resolver el problema 1 con las variables de la ecuación (3), pero ahora para las variables de las ecuaciones (20) y (21), se obtienen los resultados mostrados en la tabla 7.

Los resultados de la tabla 7 muestran que no hay diferencias significativas entre los tres tratamientos de datos, aunque estrictamente hablando sólo los datos obtenidos con la ecuación 21 corresponden a una recta. Y aunque esto



**Figura 3.** Comparación de gráficas obtenidas con diferentes tratamientos de datos del problema 1 del reactivo. Los rombos llenos  $\blacklozenge$  representan los valores obtenidos para graficar la ecuación (3), los triángulos huecos  $\triangle$  representan los valores de las variables obtenidos para graficar la ecuación (20), y los cuadrados huecos  $\square$  representan los valores de las variables obtenidos para graficar la ecuación (21).

podría llevar a pensar que sólo debería aceptarse como correcto el tratamiento de los datos con concentraciones y absorbancias corregidos, el hecho de que ambas variables involucren el factor de dilución hace que éstas sean variables correlacionadas.

¿El análisis de regresión simple mostrado en la figura 3, que lleva a los resultados de la tabla 7 para los datos obtenidos con la ecuación 21, es correcto si las variables son correlacionadas? La respuesta a esta pregunta queda fuera de los límites del presente trabajo, pero esperamos que algún lector pudiera respondernos a esta inquietud.

Es por ello que para el problema 1 del Reactivo, nosotros consideramos que cualquiera de los tratamientos mostrados en esta sección es equivalente.

Otra cosa que nos pareció interesante al resolver el problema 1 del reactivo fue utilizar la recomendación de Bruce y Gill (1999) en la estimación de la propagación de la incertidumbre de la concentración del problema en el mé-

**Tabla 7.** Resultados del análisis obtenido con los diferentes tratamientos de datos discutidos en el texto y representados gráficamente en la figura 3. La incertidumbre sobre los parámetros considera intervalos de confianza para el 95% de nivel de significancia con 9 grados de libertad.

Ecuación utilizada para los cálculos de regresión	$C_{\text{prob}}$ /ppm	$m = k_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} (10^4) / \text{ppm}^{-1}$	$b = A_{\text{prob}}$
3	$401 \pm 36$	$9.87 \pm 0.47$	$0.396 \pm 0.018$
20	$413 \pm 35$	$9.65 \pm 0.44$	$0.399 \pm 0.017$
21	$395 \pm 36$	$10.03 \pm 0.47$	$0.396 \pm 0.018$

todo de adiciones patrón, considerando el término de covarianza entre la pendiente y la ordenada al origen –como se muestra en la ecuación(17). La demostración que presentan estos autores para explicar el porqué debe utilizarse el término de covarianza, siendo la pendiente y la ordenada al origen parámetros interdependientes, es algo que ahora enseñamos en nuestro curso porque nos parece conceptualmente relevante.

Cabe aclarar que la presentación de estos autores también discute la posibilidad de utilizar un cálculo de regresión más típico, mediante la aplicación de la ecuación

$$S_c^2 = \frac{s_y^2}{b^2} \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

siendo  $n$  el número de puntos utilizados en la curva de adiciones patrón– y demuestran que es totalmente equivalente a la ecuación (18). Sin embargo, a nosotros nos parece más relevante la discusión de la necesidad de utilizar el término de covarianza por la formación experimental previa de nuestros estudiantes, en donde la ecuación (18) –sin covarianza para variables independientes entre sí– les parecería más natural.

De hecho éste es un buen ejemplo para ilustrar y discutir cómo es que los desarrollos en probabilidad y estadística van impactando la forma de realizar “cálculos correctos” en el control de calidad, y nos debe alertar acerca de la necesidad de incorporar estos desarrollos conforme los vamos conociendo en la literatura científica.

Finalmente, el hecho de que el volumen de la solución problema sea mucho mayor al volumen acumulado de la solución estándar es importante para que no cambie significativamente la concentración del amoníaco del valor 2M. Esto es para controlar la proporción de los diferentes complejos amoniacales al aumentar la concentración del Cu(II) que proviene del estándar, de manera que no se presenten desviaciones químicas a la ley de Beer o, dicho de otra forma, para que la aproximación de que sólo se forma  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  en forma cuantitativa sea válida.

#### Comentarios específicos sobre el problema 2 del Reactivo

Por otro lado, aunque para estimar la incertidumbre sobre el porcentaje másico del problema 2 podría construirse un intervalo de confianza con un nivel de significancia del 95%

por medio de la curva de regresión lineal, decidimos pedirle a los alumnos en ese problema el estimador de la desviación estándar a través de la estadística descriptiva.

Solicitamos esto porque sólo se hicieron tres repeticiones para el análisis de la muestra de latón, por lo que el uso de una estadística de pequeñas muestras debe generar un intervalo de confianza demasiado grande. Entonces en este caso el estimador generado por la estadística descriptiva no debe ser demasiado “malo” con respecto a otros estimadores.

#### Conclusiones

Pensamos sinceramente que la enseñanza del tratamiento de datos para el análisis es esencial en los cursos de química analítica en la actualidad. Es por ello que no basta obtener un valor promedio sin la estimación de su incertidumbre. Por lo tanto, los exámenes de los cursos contemporáneos de química analítica, así como los informes de trabajo de los estudiantes en el laboratorio, deben considerar este tipo de cálculos en la medida de lo posible. Sin embargo, esto lleva a la necesidad de que los profesores estemos al día en cuanto a los desarrollos que se van haciendo para realizar dichos cálculos tanto en la vida profesional como en la investigación.

#### Agradecimientos

Los autores del presente artículo quieren agradecer a Dora Nava y Raquel Cuero, quienes realizaron los análisis del lixiviado de cobre durante un experimento efectuado cuando eran alumnas de Química Experimental en sus estudios de la licenciatura en Química de la UAM-Iztapalapa hace algunos años. También quieren agradecer a María Eugenia Cruces y María Luisa Lozano, por haber obtenido los resultados experimentales del análisis de latón, cuando eran alumnas del curso de Métodos Físicoquímicos de Separación durante sus estudios en el mismo programa educativo. ■

#### Referencias

- Bruce, G.R., Gill, P. S., *J. Chem. Educ.*, **76**[6] 805-807, 1999.  
 Miller, J., Miller, J. N., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall, New York, 2000.  
 Skoog, D.A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Thomson Learning, Southbank, 2004.