

Contenido

Prefacio xiii

CAPÍTULO 1

Introducción 1

- 1A ¿Qué es la química analítica? 1
- 1B La perspectiva analítica 4
- 1C Problemas analíticos frecuentes 6
 - Términos clave 7
 - Resumen 7
 - Problemas 7
 - Lecturas recomendadas 7
 - Referencias 8

CAPÍTULO 2

Herramientas básicas de la química analítica 9

- 2A Los números en química analítica 9
 - 2A.1 Unidades fundamentales de medida 9
 - 2A.2 Cifras significativas 10
- 2B Unidades para expresar la concentración 11
 - 2B.1 Molaridad y formalidad 11
 - 2B.2 Normalidad 12
 - 2B.3 Molalidad 13
 - 2B.4 Peso, volumen y relaciones entre peso y volumen 13
 - 2B.5 Conversión entre las unidades de concentración 13
 - 2B.6 Funciones p 13
- 2C Cálculos estequiométricos 14
 - 2C.1 Conservación de la masa 15
 - 2C.2 Conservación de la carga 15
 - 2C.3 Conservación de los protones 15
 - 2C.4 Conservación de los pares de electrones 16
 - 2C.5 Conservación de los electrones 16
 - 2C.6 Uso de los principios de conservación en los problemas de estequiometría 16

- 2D Equipos e instrumentos básicos 17
 - 2D.1 Instrumentos para medir la masa 17
 - 2D.2 Equipos para medir el volumen 18
 - 2D.3 Equipo para secar las muestras 19
- 2E Preparación de disoluciones 21
 - 2E.1 Preparación de disoluciones originales 21
 - 2E.2 Preparación de disoluciones por dilución 22
- 2F Cuaderno de laboratorio 23
 - Términos clave 23
 - Resumen 23
 - Problemas 24
 - Lecturas recomendadas 25
 - Referencias 25

CAPÍTULO 3

El lenguaje de la química analítica 27

- 3A Análisis, determinación y medida 27
- 3B Técnicas, métodos, procedimientos y protocolos 28
- 3C Clasificación de las técnicas analíticas 29
- 3D Selección de un método analítico 30
 - 3D.1 Exactitud 30
 - 3D.2 Precisión 30
 - 3D.3 Sensibilidad 30
 - 3D.4 Selectividad 31
 - 3D.5 Robustez y solidez 32
 - 3D.6 Escala de operación 32
 - 3D.7 Instrumental, tiempo y coste 34
 - 3D.8 Elección final 34
- 3E Desarrollo del procedimiento 34
 - 3E.1 Compensación de las interferencias 34
 - 3E.2 Calibración y estandarización 35
 - 3E.3 Obtención de la muestra 36
 - 3E.4 Validación 36

3F	Protocolos	36
3G	Importancia de la metodología analítica	37
	Términos clave	38
	Resumen	38
	Problemas	38
	Lecturas recomendadas	39
	Referencias	40

CAPÍTULO 4**Evaluación de los datos analíticos 41**

4A	Caracterización de las mediciones y los resultados	41
	4A.1 Medidas de la tendencia central	42
	4A.2 Medidas de dispersión	42
4B	Caracterización de los errores experimentales	43
	4B.1 Exactitud	43
	4B.2 Precisión	46
	4B.3 Error e incertidumbre	47
4C	Propagación de la incertidumbre	48
	4C.1 Algunos símbolos	48
	4C.2 Incertidumbre al sumar o restar	48
	4C.3 Incertidumbre al multiplicar o dividir	49
	4C.4 Incertidumbre de las operaciones mixtas	49
	4C.5 Incertidumbre en otras funciones matemáticas	50
	4C.6 ¿Es realmente útil el cálculo de la incertidumbre?	50
4D	Distribución de las mediciones y los resultados	51
	4D.1 Poblaciones y muestras	51
	4D.2 Distribuciones de probabilidad en poblaciones	52
	4D.3 Intervalos de confianza de las poblaciones	54
	4D.4 Distribuciones de probabilidad por muestras	55
	4D.5 Intervalos de confianza de las muestras	56
	4D.6 Una declaración aleccionadora	57
4E	Análisis estadístico de los datos	57
	4E.1 Comprobación de la significación	57
	4E.2 Creación de un test de significación	58
	4E.3 Test de significación de una cola o de dos colas	59
	4E.4 Errores en los test de significación	60
4F	Métodos estadísticos para distribuciones normales	60
	4F.1 Comparación entre \bar{X} y μ	60
	4F.2 Comparación de s^2 con σ^2	61
	4F.3 Comparación de las varianzas de dos muestras	62
	4F.4 Comparación de las medias de dos muestras	62
	4F.5 Datos anómalos	65
4G	Límites de detección	66
	Términos clave	68

Resumen	68
Experimentos recomendados	69
Problemas	70
Lecturas recomendadas	74
Referencias	74

CAPÍTULO 5**Calibraciones, estandarizaciones y correcciones en blanco 77**

5A	Calibración de las señales	77
5B	Métodos de estandarización	78
	5B.1 Reactivos usados como patrón	78
	5B.2 Estandarizaciones con un punto o de varios puntos	79
	5B.3 Patrones externos	80
	5B.4 Adición de patrón	81
	5B.5 Patrones internos	84
5C	Regresión lineal y curvas de calibración	85
	5C.1 Regresión lineal y curvas de calibración rectilíneas	86
	5C.2 Regresión lineal no ponderada con errores en y	86
	5C.3 Regresión lineal ponderada con errores en y	90
	5C.4 Regresión lineal ponderada con errores tanto en x como en y	91
	5C.5 Regresión curvilínea y multivariada	91
5D	Correcciones con blanco	92
	Términos clave	93
	Resumen	93
	Experimentos recomendados	94
	Problemas	94
	Lecturas recomendadas	97
	Referencias	97

CAPÍTULO 6**Química del equilibrio 99**

6A	Reacciones reversibles y química del equilibrio	99
6B	Termodinámica y química de equilibrio	100
6C	Manipulación de las constantes de equilibrio	101
6D	Constantes de equilibrio de las reacciones químicas	102
	6D.1 Reacciones de precipitación	102
	6D.2 Reacciones ácido-base	102
	6D.3 Reacciones de complejación	104
	6D.4 Reacciones de oxidación-reducción	106
6E	Principio de Le Châtelier	107
6F	Diagramas de escala	109
	6F.1 Diagramas de escala para los equilibrios ácido-base	109
	6F.2 Diagramas de escala para equilibrios de complejación	110
	6F.3 Diagramas de escala de los equilibrios de oxidación-reducción	111

6G	Resolución de los problemas de equilibrio	112
6G.1	Un problema sencillo: La solubilidad de $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ en el agua	112
6G.2	Un problema más difícil: El efecto del ión común	113
6G.3	Enfoque sistemático de la solución de los problemas de equilibrio	114
6G.4	pH de un ácido débil monoprótico	115
6G.5	pH de un ácido o una base polipróticos	117
6G.6	Efecto de la complejación sobre la solubilidad	118
6H	Disoluciones tampón	119
6H.1	Solución sistemática de los problemas de tamponación	120
6H.2	Representación de las disoluciones tampón con diagramas de escala	121
6I	Efectos de la actividad	122
6J	Dos últimas ideas sobre la química del equilibrio	124
	Términos clave	124
	Resumen	124
	Experimentos recomendados	125
	Problemas	125
	Lecturas recomendadas	127
	Referencias	127

CAPÍTULO 7

Obtención y preparación de las muestras para el análisis 129

7A	Importancia del muestreo	129
7B	Diseño de un plan de muestreo	130
7B.1	¿Donde hacer el muestreo en la población objeto?	131
7B.2	¿Qué tipo de muestra hay que recoger?	133
7B.3	¿Qué cantidad de muestra hay que obtener?	134
7B.4	¿Cuántas muestras hay que analizar?	136
7B.5	Minimización de la varianza global	137
7C	Implantación del plan de muestreo	137
7C.1	Disoluciones	138
7C.2	Gases	139
7C.3	Sólidos	140
7D	Separación del analito y los interferentes	143
7E	Teoría general de la eficacia de la separación	144
7F	Clasificación de las técnicas de separación	145
7F.1	Separaciones basadas en el tamaño	145
7F.2	Separaciones basadas en la masa o la densidad	146
7F.3	Separación basada en las reacciones de complejación (enmascaramiento)	147
7F.4	Separaciones basadas en el cambio de estado	148
7F.5	Separaciones basadas en el reparto entre fases	149

7G	Extracciones líquido-líquido	152
7G.1	Coefficientes de partición y relaciones de distribución	153
7G.2	Extracción líquido-líquido sin reacciones secundarias	153
7G.3	Extracciones líquido-líquido en las que intervienen equilibrios ácido-base	155
7G.4	Extracciones líquido-líquido en las que intervienen metales quelantes	156
7H	Separación frente a preconcentración	158
	Términos clave	158
	Resumen	158
	Experimentos recomendados	159
	Problemas	160
	Lecturas recomendadas	164
	Referencias	164

CAPÍTULO 8

Métodos gravimétricos de análisis 167

8A	Aspectos generales de la gravimetría	167
8A.1	Utilización de la masa como señal	167
8A.2	Tipos de métodos gravimétricos	168
8A.3	Conservación de la masa	168
8A.4	Importancia de la gravimetría	169
8B	Gravimetría de precipitación	169
8B.1	Teoría y práctica	169
8B.2	Aplicaciones cuantitativas	177
8B.3	Aplicaciones cualitativas	180
8B.4	Valoración de la gravimetría de precipitación	181
8C	Gravimetría de volatilización	181
8C.1	Teoría y práctica	181
8C.2	Aplicaciones cuantitativas	183
8C.3	Valoración de la gravimetría de volatilización	185
8D	Gravimetría de partículas	185
8D.1	Teoría y práctica	185
8D.2	Aplicaciones cuantitativas	186
8D.3	Valoración de la gravimetría de partículas	187
	Términos clave	187
	Resumen	188
	Experimentos recomendados	188
	Problemas	189
	Lecturas recomendadas	193
	Referencias	194

CAPÍTULO 9

Métodos volumétricos de análisis 195

9A	Aspectos generales de la volumetría	195
9A.1	Puntos de equivalencia y puntos finales	195
9A.2	El volumen como señal	196
9A.3	Curvas de valoración	197
9A.4	La bureta	197

9B Valoraciones basadas en las reacciones ácido-base	199
9B.1 Curvas de valoración ácido-base	199
9B.2 Selección y evaluación del punto final	203
9B.3 Valoraciones en disolventes no acuosos	209
9B.4 Método representativo	210
9B.5 Aplicaciones cuantitativas	211
9B.6 Aplicaciones cualitativas	217
9B.7 Aplicaciones de caracterización	217
9B.8 Evaluación de las volumetrías ácido-base	218
9C Valoraciones basadas en reacciones de complejación	221
9C.1 Química y propiedades del EDTA	221
9C.2 Curvas de valoración complexométrica del EDTA	223
9C.3 Selección y valoración del punto final	225
9C.4 Método representativo	227
9C.5 Aplicaciones cuantitativas	229
9C.6 Evaluación de las volumetrías de complejación	331
9D Valoraciones basadas en las reacciones redox	231
9D.1 Curvas de valoración redox	232
9D.2 Selección y evaluación del punto final	234
9D.3 Método representativo	237
9D.4 Aplicaciones cuantitativas	238
9D.5 Evaluación de las volumetrías redox	243
9E Valoraciones de precipitación	243
9E.1 Curvas de valoración	243
9E.2 Selección y valoración del punto final	245
9E.3 Aplicaciones cuantitativas	245
9E.4 Valoración de la volumetría de precipitación	248
Términos clave	248
Resumen	248
Experimentos recomendados	249
Problemas	251
Lecturas recomendadas	257
Referencias	258
CAPÍTULO 10	
Métodos espectroscópicos de análisis	259
10A Aspectos generales de la espectroscopia	259
10A.1 ¿Qué es la radiación electromagnética?	259
10A.2 Mediación de los fotones como señal	261
10B Componentes básicos de la instrumentación espectroscópica	263
10B.1 Fuentes de energía	263
10B.2 Selección de la longitud de onda	263
10B.3 Detectores	266
10B.4 Procesadores de la señal	267
10C Espectroscopia de absorción	267
10C.1 Absorbancia de la radiación electromagnética	267
10C.2 Transmitancia y absorbancia	270
10C.3 Absorbancia y concentración: ley de Beer	271
10C.4 Ley de Beer y muestras con múltiples componentes	271
10C.5 Limitaciones de la ley de Beer	271
10D Espectrofotometría ultravioleta-visible e infrarroja	273
10D.1 Instrumentación	273
10D.2 Aplicaciones cuantitativas	277
10D.3 Aplicaciones cualitativas	282
10D.4 Aplicaciones de caracterización	282
10D.5 Evaluación	286
10E Espectroscopia de absorción atómica	288
10E.1 Instrumentación	288
10E.2 Aplicaciones cuantitativas	290
10E.3 Evaluación	294
10F Espectroscopia de emisión	294
10G Espectroscopia de fotoluminiscencia molecular	295
10G.1 Espectros de fluorescencia y fosforescencia moleculares	295
10G.2 Instrumental	298
10G.3 Aplicaciones cuantitativas de la luminiscencia molecular	299
10G.4 Evaluación	300
10H Espectroscopia de emisión atómica	301
10H.1 Espectros de emisión atómica	301
10H.2 Equipo	302
10H.3 Aplicaciones cuantitativas	303
10H.4 Valoración	305
10I Espectroscopia de dispersión	306
10I.1 Origen de la dispersión	306
10I.2 Turbidimetría y nefelometría	306
Términos clave	309
Resumen	309
Experimentos recomendados	310
Problemas	313
Lecturas recomendadas	320
Referencias	322
CAPÍTULO 11	
Métodos electroquímicos de análisis	323
11A Clasificación de los métodos electroquímicos	323
11A.1 Métodos electroquímicos interfases	323
11A.2 Control y medición de la corriente y el potencial	324
11B Métodos de análisis potenciométricos	326
11B.1 Mediciones potenciométricas	326
11B.2 Electrodo de referencia	329
11B.3 Electrodo indicadores metálicos	330
11B.4 Electrodo de membrana	332
11B.5 Aplicaciones cuantitativas	338

11B.6	Evaluación	344	12D.5	Control de la temperatura	396
11C	Métodos de análisis coulombimétricos	345	12D.6	Detectores de cromatografía gaseosa	396
11C.1	Coulombimetría a potencial controlado	345	12D.7	Aplicaciones cuantitativas	397
11C.2	Coulombimetría a corriente controlada	347	12D.8	Aplicaciones cualitativas	400
11C.3	Aplicaciones cuantitativas	349	12D.9	Método representativo	401
11C.4	Aplicaciones de caracterización	352	12D.10	Evaluación	401
11C.5	Evaluación	352	12E	Cromatografía líquida de alta resolución	402
11D	Métodos voltaperométricos de análisis	353	12E.1	Columnas de HPLC	402
11D.1	Mediciones voltaperométricas	353	12E.2	Fases estacionarias	403
11D.2	La corriente en voltamperometría	355	12E.3	Fases móviles	403
11D.3	Forma de los voltamperogramas	357	12E.4	Instalación del HPLC	405
11D.4	Aspectos cuantitativos y cualitativos de la voltamperometría	358	12E.5	Introducción de la muestra	405
11D.5	Técnicas voltamperométricas	359	12E.6	Detectores para HPLC	406
11D.6	Aplicaciones cuantitativas	362	12E.7	Aplicaciones cuantitativas	406
11D.7	Aplicaciones de caracterización	366	12E.8	Método representativo	408
11D.8	Evaluación	368	12E.9	Evaluación	409
Términos clave	368		12F	Cromatografía de adsorción líquido-sólido	409
Resumen	369		12G	Cromatografía de intercambio iónico	409
Experimentos recomendados	370		12H	Cromatografía de exclusión por tamaño	411
Problemas	372		12I	Cromatografía de fluidos supercríticos	413
Lecturas recomendadas	377		12J	Electroforesis	414
Referencias	378		12J.1	Teoría de la electroforesis capilar	415
			12J.2	Equipo	417
			12J.3	Métodos de Electroforesis capilar	419
			12J.4	Método representativo	421
			12J.5	Evaluación	422
			Términos clave	422	
			Resumen	423	
			Experimentos recomendados	424	
			Problemas	428	
			Lecturas recomendadas	433	
			Referencias	434	
CAPÍTULO 12			CAPÍTULO 13		
Métodos cromatográficos y electroforéticos	379		Métodos cinéticos de análisis	435	
12A	Resumen de las separaciones analíticas	379	13A	Métodos basados en la cinética química	435
12A.1	El problema de las separaciones simples	379	13A.1	Teoría y práctica	436
12A.2	Una forma mejor de separar las mezclas	379	13A.2	Instrumentación	442
12A.3	Clasificación de las separaciones analíticas	381	13A.3	Aplicaciones cuantitativas	443
12B	Teoría general de la cromatografía en columna	382	13A.4	Aplicaciones de caracterización	445
12B.1	Resolución cromatográfica	383	13A.5	Evaluación de los métodos cinético químicos	446
12B.2	Factor de capacidad	383	13B	Métodos de análisis radioquímicos	448
12B.3	Selectividad de la columna	385	13B.1	Teoría y práctica	448
12B.4	Eficacia de la columna	385	13B.2	Instrumentación	449
12B.5	Capacidad de pico	386	13B.3	Aplicaciones cuantitativas	449
12B.6	Comportamiento no ideal	386	13B.4	Aplicaciones de caracterización	451
12C	Optimización de las separaciones cromatográficas	386	13B.5	Evaluación	452
12C.1	Uso del factor de capacidad para optimizar la resolución	387	13C	Análisis por inyección en flujo	452
12C.2	Uso de la selectividad de la columna para optimizar la resolución	388	13C.1	Teoría y práctica	452
12C.3	Uso de la eficacia de la columna para optimizar la resolución	388	13C.2	Instrumentación	454
12D	Cromatografía gaseosa	391	13C.3	Aplicaciones cuantitativas	456
12D.1	Fase móvil	391	13C.4	Evaluación	458
12D.2	Columnas cromatográficas	392	Términos clave	459	
12D.3	Fases estacionarias	393	Resumen	459	
12D.4	Introducción de la muestra	394			

Experimentos recomendados	459
Problemas	461
Lecturas recomendadas	464
Referencias	465

CAPÍTULO 14

Desarrollo de un método normalizado 467

14A Optimización del procedimiento experimental 467

14A.1 Superficies de respuesta	468
14A.2 Algoritmos de búsqueda para superficies de respuesta	468
14A.3 Modelos matemáticos de superficies de respuesta	472

14B Verificación del método 477

14B.1 Características simples de operación	477
14B.2 Análisis ciego de muestras patrón	477
14B.3 Test de solidez	477
14B.4 Test de equivalencia	479

14C Validación del método como método normalizado 479

14C.1 Ensayos colaborativos con dos muestras	480
14C.2 Ensayos colaborativos y análisis de la varianza	482
14C.3 ¿Qué se considera un resultado razonable de un estudio colaborativo?	485

Términos clave 486

Resumen 486

Experimentos recomendados 486

Problemas 487

Lecturas recomendadas 490

Referencias 491

CAPÍTULO 15

Garantía de calidad 493

15A Control de calidad 493

15B Evaluación de la calidad 495

15B.1 Métodos internos de evaluación de la calidad	495
15B.2 Métodos externos de evaluación de la calidad	497

15C Evaluación de los datos de garantía de calidad 498

15C.1 Enfoque prescriptivo	498
15C.2 Enfoque basado en el rendimiento	499

Términos clave 503

Resumen 503

Experimentos recomendados 504

Problemas 504

Lecturas recomendadas 505

Referencias 506

APÉNDICES

<i>Apéndice 1A</i> Distribución normal de una cola	507
<i>Apéndice 1B</i> Tabla de la t	508
<i>Apéndice 1C</i> Tabla de la F	509
<i>Apéndice 1D</i> Valores críticos para el test de la Q	510
<i>Apéndice 1E</i> Tabla de números aleatorios	510
<i>Apéndice 2</i> Reactivos recomendados para la preparación de patrones primarios	511
<i>Apéndice 3A</i> Productos de solubilidad	513
<i>Apéndice 3B</i> Constantes de disociación de los ácidos	514
<i>Apéndice 3C</i> Constantes de formación metal-ligando	520
<i>Apéndice 3D</i> Potenciales estándar de reducción	523
<i>Apéndice 3E</i> Potenciales de semionda polarográficos seleccionados	526
<i>Apéndice 4</i> Ajuste de las reacciones redox	527
<i>Apéndice 5</i> Revisión de la cinética química	529
<i>Apéndice 6</i> Separaciones a contracorriente	533
<i>Apéndice 7</i> Respuestas a los problemas seleccionados	537
<i>Glosario</i>	543
<i>Índice</i>	555