

1. La determinación de un elemento metálico, M^{2+} , en una muestra de vino se llevó a cabo mediante una técnica óptica espectroscópica. Para ello, en cinco matraces aforados de 50,00 mL se introdujeron 5,00 mL de vino y se añadieron a cada uno de ellos 0,00; 5,00; 10,00; 15,00 y 20,00 mL de una disolución patrón de M^{2+} que contenía una concentración en el metal de 25 mg L^{-1} . A continuación, los matraces se enrasaron con una disolución de ácido nítrico al 0,1% v/v y, finalmente, se midieron las señales de absorbancia de cada una de las disoluciones obteniéndose los siguientes valores: 0,040; 0,062; 0,085; 0,110; 0,135 (UA). Teniendo en cuenta toda la información anterior, se pide:

- Proponer un esquema de la experimentación realizada
- Explicar brevemente qué tipo de método de calibración se ha usado para la determinación del M^{2+} .
- Calcular la concentración de M^{2+} en mg L^{-1} en la muestra de vino.

2. A 580 nm, la longitud de onda de absorción máxima, el complejo $FeSCN^{2+}$ tiene una absorptividad molar de $7,00 \times 10^3 L mol^{-1} cm^{-1}$.

Calcular:

- La absorbancia de una disolución $3,75 \times 10^{-5} M$ del complejo a 580 nm en una celda de 1,00 cm.
- La absorbancia de una disolución cuya concentración es el doble que en el párrafo precedente.
- La transmitancia de las disoluciones descritas en los dos párrafos anteriores.
- La absorbancia que tiene una disolución con la mitad de la transmitancia correspondiente al apartado (a).

SOLUCIÓN: a) $A = 0,262$ b) $A = 0,525$ c) $\%T = 54,7$ y $\%T = 29,8$ d) $A = 0,564$

3. El Fe (II) forma un complejo de color naranja con la *o*-fenantrolina que absorbe radiación electromagnética a una longitud de onda de 510 nm. Para llevar a cabo una calibración metodológica, se prepararon una serie de disoluciones Fe(II)-*o*-fenantrolina. La medida de la absorbancia a 510 nm utilizando cubetas de 1,00 cm de paso de luz dio lugar a los resultados mostrados en la Tabla I, una vez corregido el blanco:

TABLA I

[Fe(II)] (mg L^{-1})	Absorbancia
2,00	0,082
5,00	0,213
8,00	0,314
12,00	0,476
16,00	0,630
20,00	0,691

A partir de los resultados obtenidos, se pide,

- Construir la curva de calibrado correspondiente y obtener la ecuación que relacione la absorbancia con la concentración de Fe(II).
- Obtener la sensibilidad del método, límites de detección y de cuantificación y el intervalo lineal. ($s_a = 0,00468147$; $s_{y/x} = 0,00702142$). ESPECIFICAR EL CRITERIO UTILIZADO.
- Determinar la concentración de Fe(II) (en mg L^{-1}) con su correspondiente intervalo de confianza, para un nivel de confianza del 95%, en una muestra de agua natural para la que se han

obtenido valores de absorbancia de 0,421, 0,410, 0,421, 0,425 y 0,410 correspondientes a disoluciones obtenidas al realizar una dilución de 5,00 mL de agua natural en un volumen de 50,00 mL, previa formación del complejo de Fe(II) con *o*-fenantrolina.

4. La quinina es un compuesto orgánico altamente fluorescente que tiene un máximo de excitación a 350 nm y un máximo de emisión a 450 nm. El contenido de quinina en una muestra comercial de tónica se determinó por espectroscopia de fluorescencia molecular. Para ello, se prepararon, en primer lugar, una serie de disoluciones patrón de diferentes concentraciones de quinina y se determinó la intensidad de fluorescencia de estas, a 350 nm (excitación) y 450 nm (emisión), obteniéndose los resultados de la Tabla II.

TABLA II

[Quinina] x 10 ⁷ (mol L ⁻¹)	0	1,02	2,03	5,08	7,12	10,17
Intensidad de Fluorescencia (UF)	1,91	25,74	50,74	120,47	168,98	237,64

Seguidamente, se toma una muestra comercial de aproximadamente 20,00 mL y, una vez desgasificada, se toman 2,00 mL de esta y se diluye a 100,00 mL, utilizando HCl 0,05 M como disolvente. A continuación, se lleva a cabo una segunda dilución, tomando 5,00 mL de la disolución anterior y diluyendo a 50,00 mL con HCl 0,05M. Finalmente se mide la intensidad de fluorescencia de esta disolución obteniéndose los siguientes valores 65,24; 65,51; 64,95; 65,68 y 65,22 UF.

a) Obtener la sensibilidad del método, límites de detección y de cuantificación y el intervalo lineal. ($s_a = 0,637874$; $s_{y/x} = 1,01036$). ESPECIFICAR EL CRITERIO UTILIZADO.

b) Calcular la concentración de quinina (en mol L⁻¹) con su correspondiente desviación estándar en la tónica analizada. ¿Cuál sería el intervalo de confianza al 95%?

5. El contenido en plata de una muestra de desechos fotográficos se determinó por espectroscopia de absorción atómica. Para llevar a cabo dicha determinación, se prepara, en primer lugar, una disolución patrón de plata (disolución P₁) pesando 0,7874 g de AgNO₃ en 50,00 mL de agua destilada y diluyendo a un litro con HNO₃ al 1% v/v. A continuación, se prepara una nueva disolución patrón de plata (disolución P₂) tomando de P₁ una alícuota de 10,00 mL y diluyendo a 50,00 mL con HNO₃ al 1% v/v. Seguidamente, se toman seis matraces de 100,00 mL y en cada uno de ellos se introducen, respectivamente, volúmenes variables de la disolución patrón P₂: 100, 200, 300, 400, 500 y 600 µL. Finalmente, cada una de estas disoluciones patrón se enrasan con HNO₃ al 1% v/v, se agitan y se mide su absorbancia, obteniéndose los resultados que se indican en la Tabla III. Previo a la medida se corrige el blanco a la longitud de onda de trabajo.

TABLA III.

Matraz	Volumen de disolución patrón P ₂ añadida (µL)	Absorbancia (UA)
1	100	0,063
2	200	0,125
3	300	0,189
4	400	0,249
5	500	0,312
6	600	0,450

Por otra parte, se toman 10,00 mL de muestra de desechos fotográficos se diluyen a 100,00 mL utilizando HNO_3 al 1% v/v (disolución M_1). A continuación, 10,00 mL de esta disolución se llevan a un matraz de 50,00 mL utilizando HNO_3 al 1% v/v como disolvente (disolución M_2), se agita la disolución y se mide la absorbancia correspondiente a la misma. Este proceso se repite tres veces partiendo de la misma muestra de desechos fotográficos, obteniéndose valores de 0,230, 0,232 y 0,232 UA para cada una de esas muestras.

A partir de los datos anteriores, se pide:

- Calcular la concentración de plata (expresada en mg L^{-1}) de cada una de las disoluciones patrón utilizadas para trazar el gráfico de calibración.
- Indicar el método de calibración empleado.
- Representar el gráfico de calibración utilizado en la determinación analítica y obtener la ecuación correspondiente al mismo.
- Calcular la concentración de plata en la muestra de desechos fotográficos con su correspondiente desviación estándar, expresada en mg L^{-1} .

DATOS: AgNO_3 ($M_r = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$; riqueza: 100 % p/p; Masa atómica de la $\text{Ag} = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$)

SOLUCIÓN: a) 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 y 0,6 mg L^{-1} b) Método del patrón externo
c) $A = 0,0005 + 0,623 [\text{Ag}^+]$ d) $[\text{Ag}^+] = 18,5 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$

6. Se determinó el contenido de fósforo en una muestra vegetal utilizando el método del reactivo molibdato-vanadato por espectrofotometría de absorción molecular UV-Vis a 400 nm. Para ello, 3,0000 g de muestra fue sometida a un proceso de mineralización por vía húmeda con 50 mL de H_2SO_4 , 20 mL de H_2O_2 y Se metal como catalizador; terminada la mineralización el líquido transparente final se diluyó a 500,0 mL con agua destilada. Posteriormente, con el fin de saber si existen interferencias de matriz, se procedió a aplicar el método del patrón externo y el método de adiciones patrón. Para este último método (volumen final de 25,00 mL) se añadieron 10,00 mL de muestra y cantidades crecientes de un patrón de fósforo de 25,0 mg L^{-1} . Los datos de absorbancia y patrón de fósforo añadido se muestran en la Tabla IV. Con respecto al método del patrón externo, los datos se recogen en la Tabla V después de corregir el blanco.

TABLA IV.

$V_{\text{patrón}} \text{ (mL)}$	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00
Absorbancia _{400 nm} (UA)	0,105	0,250	0,400	0,561	0,701

TABLA V.

$C_{\text{patrón}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	12,0
Absorbancia _{400nm} (UA)	0,052	0,102	0,148	0,255	0,400	0,500

- ¿Existen interferencias de matriz?
- Calcular la concentración de fósforo en la muestra original, expresada en $\text{mg/g}_{\text{muestra}}$.

7. El contenido en calcio de una muestra de leche enriquecida en calcio se determinó por espectroscopia de absorción atómica con llama. Para ello, se prepara, en primer lugar, una disolución patrón (disolución P_1) que contiene 2,5844 g L^{-1} de CaCO_3 ($r=98\%$ p/p), utilizando como disolvente HCl al 2% (v/v). A continuación, se prepara una nueva disolución patrón (disolución P_2) tomando de P_1 una alícuota de 5,00 mL y diluyendo a 50,00 mL con el ácido diluido. Seguidamente, se toman 10,00 mL de la muestra de leche y se diluyen a 100,00 mL utilizando el ácido diluido como disolvente (disolución L_1). A continuación, se toman 10,00 mL de la disolución L_1 , se introducen en un matraz aforado de 100,00 mL y se añade el ácido diluido hasta el enrase

correspondiente (disolución L₂). Finalmente, se toman seis matraces aforados de 100,00 mL y se preparan seis disoluciones (D₁-D₆), donde cada una de ellas contiene 5,00 mL de la disolución L₂, 1000 mg L⁻¹ de lantano y volúmenes variables: 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 y 5,00 mL de la disolución patrón (disolución P₂) de calcio. Se enrasa hasta 100,00 mL cada una de las disoluciones utilizando HCl al 2%(v/v) y se mide su absorbancia, en las condiciones experimentales adecuadas, obteniéndose los resultados que se indican en la Tabla VI.

TABLA VI

Volumen disolución leche (disol. L ₂) (mL)	Volumen disolución patrón (disol. P ₂) (mL)	Absorbancia (UA)
5,00	0,00	0,070
5,00	1,00	0,179
5,00	2,00	0,289
5,00	3,00	0,398
5,00	4,00	0,512
5,00	5,00	0,750

A partir de los datos indicados, se pide:

- Calcular la concentración de Ca²⁺, expresada en mg L⁻¹, de cada una de las disoluciones utilizadas para trazar el gráfico de calibración.
 - Representar el gráfico de calibración y la ecuación correspondiente al mismo.
 - Calcular la concentración de calcio en la muestra de leche, expresada en mg/100 mL de leche.
- DATOS: CaCO₃ (M_r= 100,09 g mol⁻¹) Masa atómica del Ca= 40,08 g mol⁻¹

8. Una determinación simultánea de Co(II) y Ni(II) se puede basar en la absorción simultánea de sus respectivos complejos con 8-hidroxiquinolinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción se muestran en la Tabla VII.

TABLA VII

	ε _{365 nm} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	ε _{700 nm} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Co	3529	428,9
Ni	3228	10,2

Calcular la concentración molar de Ni(II) y Co(II) en cada una de las disoluciones de la Tabla VIII, sabiendo que la absorbancia se ha medido en un espectrofotómetro con cubetas de 1 cm de paso de luz.

TABLA VIII

Disolución	Absorbancia (365 nm)	Absorbancia (700 nm)
(a)	0,598	0,039
(b)	0,902	0,072

SOLUCIÓN: Disolución (a) [Ni²⁺] = 8,1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ [Co²⁺] = 8,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹
 Disolución (b) [Ni²⁺] = 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ [Co²⁺] = 1,7 x 10⁻⁴ mol L⁻¹

9. Una muestra de 1,0000 g de acero se trató con una mezcla de ácidos hasta conseguir la disolución de la misma en un volumen de 100,00 mL. A continuación, se llevó a cabo la oxidación del manganeso a permanganato y del cromo a dicromato. Se trazaron los espectros correspondientes a disoluciones estándar de permanganato y de dicromato encontrándose que, a 347,0 nm presentan absorción tanto el permanganato como el dicromato mientras que a 522,0

nm sólo absorbe el permanganato. Se aplicó la ley de Beer para diferentes concentraciones de MnO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a las dos longitudes anteriormente citadas, lo que permitió obtener los siguientes valores de absorptividad molar: $\epsilon \text{MnO}_4^- (\lambda_{522,0 \text{ nm}}) = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon \text{MnO}_4^- (\lambda_{347,0 \text{ nm}}) = 1400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\lambda_{347 \text{ nm}}) = 2720 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La medida de la absorbancia correspondiente a la muestra problema a las longitudes de onda de 347,0 nm y de 522,0 nm fueron, respectivamente, 0,388 y 0,160 UA. Estas medidas de absorbancia corresponden a una disolución obtenida después de diluir 10,00 mL de la disolución de la muestra en 100,00 mL. Todas las medidas fueron realizadas utilizando cubetas de 1 cm.

a) Calcular las concentraciones de permanganato y de dicromato en la disolución problema.

b) Calcular el porcentaje de manganeso en el acero.

DATOS: MnO_4^- ($M_r = 118,9 \text{ g mol}^{-1}$) Masa atómica del Mn = $54,94 \text{ g mol}^{-1}$

SOLUCIÓN: a) $[\text{MnO}_4^-] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

b) % Mn = 0,44

10. En una pequeña empresa alimentaria se quiere conocer el contenido de dos aditivos en un alimento que elaboran en la propia empresa, ya que este dato es básico en el control de calidad y seguridad del alimento. Hasta el momento actual, para el análisis de estos aditivos la empresa mandaba las muestras a un laboratorio externo, donde éstos se determinaban mediante una técnica cromatográfica. Sin embargo, recientemente la empresa alimentaria ha adquirido un espectrofotómetro UV-Vis y ha desarrollado un método para determinar estos dos compuestos en el alimento, el cual será utilizado en el control de calidad rutinaria.

Una breve descripción del método desarrollado tanto para las disoluciones patrón como para las muestras objeto de análisis, se indica a continuación:

a) Disoluciones patrón:

Se preparan, en primer lugar, disoluciones patrón, de concentración creciente y conocida (entre $1,0 \times 10^{-5}$ y $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de los aditivos A y B puros. A continuación, se registran los espectros correspondientes para ambos aditivos, a una concentración determinada, con el fin de seleccionar las longitudes de onda más adecuadas (λ' y λ'') para llevar a cabo las medidas.

Finalmente, se mide la absorbancia de las distintas disoluciones patrón de los aditivos A y B a las longitudes de onda λ' y λ'' , una vez corregido el blanco, utilizando cubetas de 1 cm de paso de luz.

b) Muestras:

Se pesan 500 mg de la muestra de alimento a analizar y se transfieren a un vaso de precipitados con 25,00 mL de agua destilada. La mezcla se agita en un agitador magnético durante 1 h, a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se toman 10,00 mL del extracto acuoso y se centrifuga durante 5 minutos a 1000 rpm. El sobrenadante obtenido se somete a una serie de etapas de purificación para eliminar posibles interferentes y, finalmente, se lleva a un volumen final de 25,00 mL con agua. A continuación, se mide la absorbancia de esta disolución, a las longitudes de onda λ' y λ'' .

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas IX y X.

Tabla IX. Valores de absorbancia para la disolución problema de la muestra de alimento a λ' y λ'' .

	Absorbancia (UA)	
	λ'	λ''
Disolución muestra	0,156	0,096

Tabla X. Valores de absorbancia para disoluciones patrón de los aditivos A y B a λ' y λ'' .

C (M)	Absorbancia (UA)			
	Aditivo A (λ')	Aditivo A (λ'')	Aditivo B (λ')	Aditivo B (λ'')
$1,0 \times 10^{-5}$	0,095	0,019	0,001	0,008
$2,0 \times 10^{-5}$	0,190	0,038	0,002	0,019
$4,0 \times 10^{-5}$	0,363	0,077	0,001	0,040
$6,0 \times 10^{-5}$	0,539	0,108	0,002	0,060
$8,0 \times 10^{-5}$	0,703	0,143	0,002	0,077
$1,0 \times 10^{-4}$	0,883	0,177	0,003	0,088

A partir de los resultados obtenidos presentados en las Tablas IX y X se pide:

- Calcular la absorptividad molar de cada aditivo (A y B) a cada longitud de onda.
- Obtener el contenido de cada aditivo, expresado en mol L^{-1} , en la disolución de la muestra.
- Obtener el contenido de cada aditivo en la muestra de alimento, expresando los resultados en mg g^{-1} muestra ($M_{r \text{ aditivo A}} = 450 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{r \text{ aditivo B}} = 670 \text{ g mol}^{-1}$).