

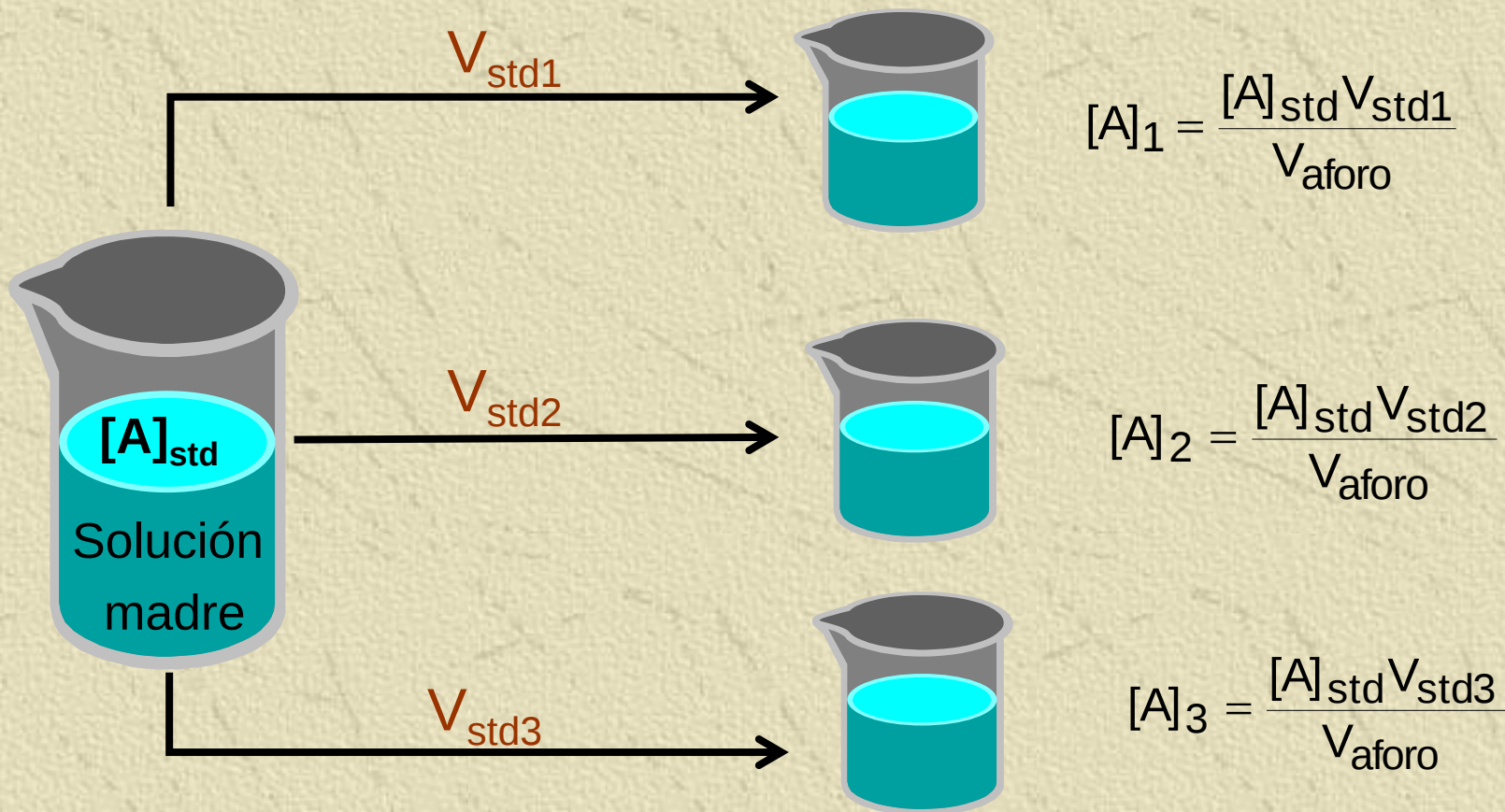
CURVAS DE CALIBRACIÓN DIRECTAS SIN DILUCIÓN (CCDSD)

GENERALIDADES

- ✧ La propiedad (P) la da directamente la especie de interés.
- ✧ No hay reacción química asociada.
- ✧ Se tienen **N** sistemas con solución estándar de diferentes concentraciones y al menos un sistema con solución problema.
- ✧ El volumen de TODOS los sistemas es constante se afora el sistema.
- ✧ La propiedad es directamente proporcional a la concentración.

Preparación de los sistemas

SISTEMA	0	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{estándar}}$	0	1	2	3	4	5	0
V_{problema}	0	0	0	0	0	0	4
V_{aforo}	25	25	25	25	25	25	25
Propiedad	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.35



sistemas

V_{std} = volumen que se toma de la solución estándar ($[A]_{\text{std}}$) madre

$[A]_1$ = Concentración de la solución **A** estándar en los sistemas

$$V_{\text{std1}} \neq V_{\text{std2}} \neq V_{\text{std3}}$$

$$P \propto [A] \quad \text{ecuación 1}$$

$$P = K_A [A] \quad \text{ecuación 2}$$

K_A = Constante de proporcionalidad de la especie A

La concentración de A estándar (en cualquier unidad de concentración (ppm M, N, etc.)) en cada sistema es igual a:

$$[A] = \frac{V_{\text{std}} * C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \quad \text{ecuación 3}$$

Sustituyendo la ecuación 3 en 2 se obtiene:

$$P = K_A \left[\frac{V_{\text{std}} C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \right]$$

De esta ecuación (que corresponde a una línea recta) es posible representarla gráficamente de tres formas diferentes, las cuales se describen en la siguiente tabla.

La ecuación de la recta es $Y=mx+b$

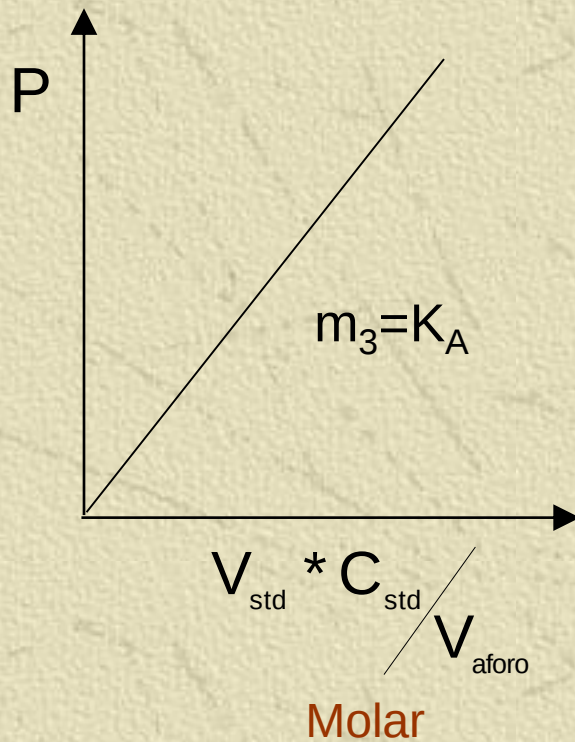
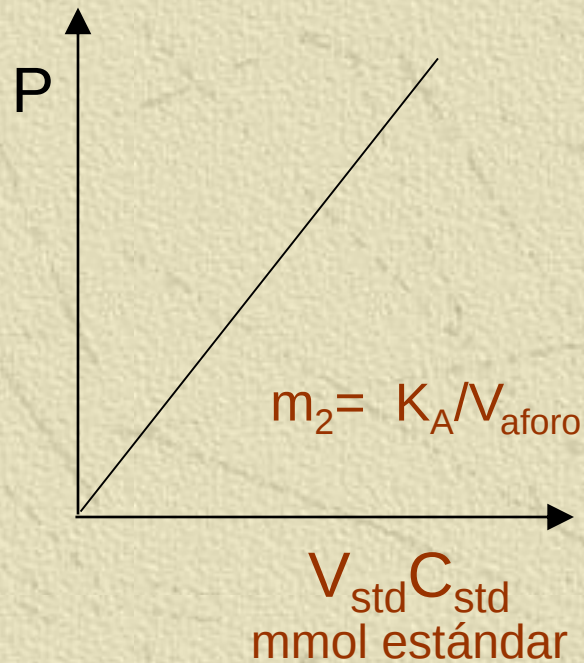
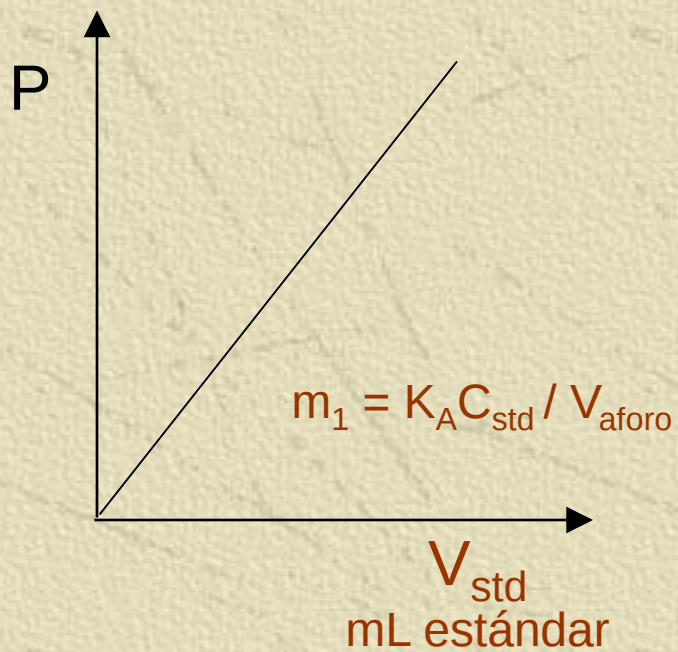
Y = variable dependiente

m = pendiente

x = variable independiente

b =ordenada al origen

Y	Propiedad	Propiedad	Propiedad
x	V_{std} Volumen de estándar adicionado en cada sistema	$V_{std}C_{std}$ Mmol de estándar en cada sistema	$V_{std}C_{std}/V_{aforo}$ Concentración de estándar en cada sistema
m	$\frac{K_A C_{std}}{V_{aforo}}$	$\frac{K_A}{V_{aforo}}$	K_A
b	0	0	0



- ✦ Cualquiera que sea la representación gráfica siempre la ordenada al origen será cero.
- ✦ Las pendientes (m) tienen diferente valor numérico y significado.
- ✦ Haciendo la operación necesaria para calcular el valor de K_A el resultado debe de ser el mismo !!
- ✦ La primera representación es la más común ($P=F(V_{\text{std}})/\text{mL}$).

$$m_1 = \frac{K_A C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \quad \text{entonces} \quad K_A = \frac{m_1 V_{\text{aforo}}}{C_{\text{std}}}$$

$$m_2 = \frac{K_A}{V_{\text{aforo}}} \quad \text{entonces} \quad K_A = m_2 V_{\text{aforo}}$$

$$m_3 = K_A$$

Pendiente	Unidades	K_A
m_1	mL^{-1}	molar^{-1}
m_2	mmol^{-1}	molar^{-1}
m_3	molar^{-1}	molar^{-1}

En este ejemplo se omiten las unidades de la propiedad, en algunos casos ésta tiene unidades y por lo tanto se deben adicionar a la constante de proporcionalidad y a la pendiente.

PARA EL PROBLEMA

✧ $P = K_A (V_{\text{prob}} C_{\text{prob}}) / V_{\text{aforo}}$

✧ K_A es la misma que para el estándar pues son el mismo analito !!

✧ Para la cuantificación del problema es posible realizarlo de dos maneras:

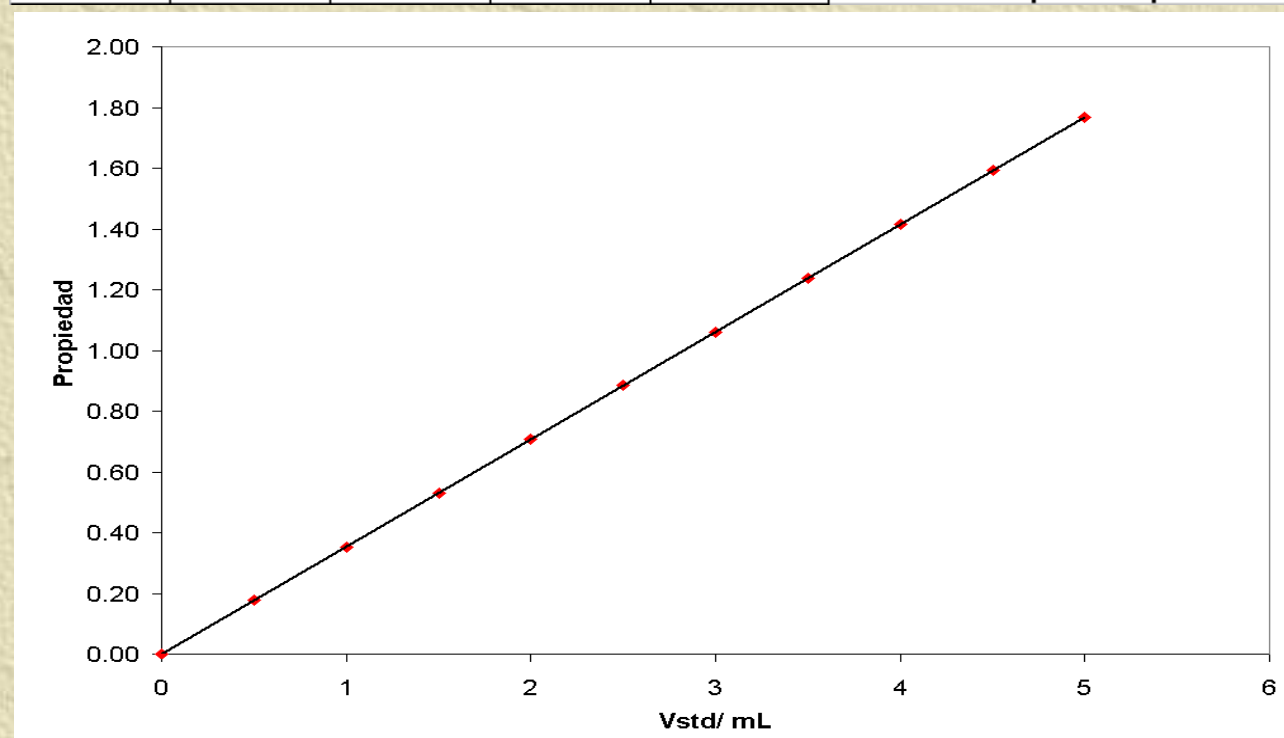
1. Interpolación
2. Matemáticamente

INTERPOLACIÓN: Se interpola la propiedad del problema (P_p) en cualquiera de las tres representaciones gráficas mostradas anteriormente. Dependiendo de cual se utilice se obtiene el volumen, mmol o concentración de estándar que se requiere para obtener el valor de la propiedad del problema en el sistema.

MATEMÁTICO: Para éste se debe de calcular primero la constante de proporcionalidad y despejar de la ecuación del problema la C_p .

A continuación se da un ejemplo de cómo obtener la concentración del problema mediante los dos métodos, a partir de la representación gráfica de $P=f(\text{volumen de estándar})$ ver la hoja de cálculo de excel [CCDSD.XLS](#)

GRAFICANDO $P=f(\text{VOLUMEN DE ESTÁNDAR})$					Cstd	0.005 M
Sistema	Vstd	Vp	Vaforo	P	Parámetros estadísticos	
0	0.00	0.00	25	0.00	m	0.3538 mL^{-1}
1	0.50	0.00	25	0.18	b	$-4.4408\text{E-}16$
2	1.00	0.00	25	0.35	R^2	1
3	1.50	0.00	25	0.53		
4	2.00	0.00	25	0.71		
5	2.50	0.00	25	0.88		
6	3.00	0.00	25	1.06		
7	3.50	0.00	25	1.24		
8	4.00	0.00	25	1.42		
9	4.50	0.00	25	1.59		
10	5.00	0.00	25	1.77		
11	0.00	2.00	25	1.13	En azul corresponde al problema	



Para el estándar

$$P = K_A \left[\frac{V_{\text{std}} C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \right] \quad m = K_A \left[\frac{C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \right]$$

$$X = V_{\text{std}} \quad Y = P$$

$$P = mV_{\text{std}} \quad \text{ecuación 4}$$

Para el problema

$$P_p = K_A \left[\frac{V_p C_p}{V_{\text{aforo}}} \right]$$

Para el problema la propiedad obtenida es de 1.13
(ver tabla anterior el renglón en color azul)

INTERPOLACIÓN

Sustituyendo la Pp en la ecuación 4 y despejando se obtiene:

$$1.13 = mV_{\text{std}}$$

$$\text{como } m = 0.3538 \text{ mL}^{-1}$$

$$\frac{1.13}{0.3538} = V_{\text{std}} = 3.2 \text{ mL}$$

Que corresponde al volumen de estándar necesario para obtener una propiedad de 1.13. Para conocer la concentración del estándar que me de esta propiedad se multiplica la concentración del estándar de la solución madre (0.005M) por el volumen obtenido (3.2 mL) y se divide entre el volumen de aforo (25 mL), el resultado obtenido es la concentración del problema en el sistema (**Cp'**).

$$C_{p'} = \left[\frac{3.2 \text{ mL} * 0.005 \text{ M}}{25 \text{ mL}} \right] = 0.00064 \text{ M}$$

Para conocer la concentración del problema (**C_p**) en V_p se realiza el inverso del factor de dilución.

$$C_p = \left[\frac{C_{p'} * V_{\text{aforo}}}{V_p} \right] = \left[\frac{0.00064 * 25}{2} \right] = 0.008 \text{ M}$$

MATEMÁTICAMENTE

Primero se calcula la constante de proporcionalidad:

$$m = K_A \left[\frac{C_{\text{std}}}{V_{\text{aforo}}} \right]$$

$$\frac{[m * V_{\text{aforo}}]}{[C_{\text{std}}]} = K_A \quad m = 0.3538 \text{ mL}^{-1}$$

$$K_A = \left[\frac{0.3538 * 25}{0.005} \right] = 1769 \text{ M}^{-1}$$

$$P_p = K_A \left[\frac{V_p C_p}{V_{aforo}} \right]$$

$$C_p = \frac{[P_p * V_{aforo}]}{[K_A * V_p]} = \frac{[1.13 * 25]}{[1769 * 2]} = 0.008 \text{ M}$$

Como se observa al calcular de esta manera la concentración del problema se obtiene directamente en el V_p . En color naranja se tiene el inverso del factor de dilución.

CURVA DE CALIBRACIÓN DIRECTA CON DILUCIÓN (CCDCD)

GENERALIDADES

- ✧ La propiedad la da directamente la especie de interés
- ✧ No hay reacción química asociada
- ✧ Se tienen N sistemas con solución estándar de diferentes concentraciones y al menos un sistema con solución problema
- ✧ La propiedad es directamente proporcional a la concentración.
- ✧ El volumen de TODOS los sistemas es DIFERENTE

Preparación de los sistemas (TABLA 1)

SISTEMA	0	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{estándar}}$	0	1	2	3	4	5	0
V_{problema}	0	0	0	0	0	0	4
V_x	5	5	5	5	5	5	5

V_x puede ser un buffer, agua etc. (opcional)

V_T = Volumen total

V_o = Volumen Inicial (sistema blanco)

Para estándar

$$V_{\text{agregado}} = (V_o + V_{\text{estándar}})$$

Para el problema

$$V_{\text{agregado}} = (V_o + V_{\text{problema}})$$

Las mmoles de estándar va aumentando en los sistemas, ya que se adicionan a cada sistema volúmenes mayores de la solución madre estándar; sin embargo la concentración va disminuyendo, debido a que el volumen final en cada sistema es diferente (ver tabla 1), es decir hay dilución en el sistema. La ecuación del estándar así como del problema son las siguientes:

Para los estándares

$$P = K_A \left[\frac{V_{\text{std}} * C_{\text{std}}}{V_{\text{agregado}}} \right]$$

Para el problema

$$P_p = K_A \left[\frac{V_p * C_p}{V_{\text{agregado}}} \right]$$

El volumen total en cada uno de los sistemas es diferente (ver tabla 1). Por lo tanto hay que corregir las ecuaciones por el factor de dilución (FD)

$$FC = \left[\frac{V_o + V_{\text{est}}}{V_o} \right]$$

$$P * \left[\frac{V_o + V_{ag}}{V_o} \right] = K_A \left[\frac{V_{std} * C_{std}}{V_{agregado}} \right] * \left[\frac{V_o + V_{est}}{V_o} \right]$$

$$P' = K_A \left[\frac{V_{std} * C_{std}}{V_o} \right]$$

$$P_p * \left[\frac{V_o + V_p}{V_o} \right] = K_A \left[\frac{V_p * C_p}{V_{agregado}} \right] * \left[\frac{V_o + V_p}{V_o} \right]$$

$$P'_p = K_A \left[\frac{V_p * C_p}{V_o} \right]$$

P' corresponde a la propiedad del estándar corregida
P'p corresponde a la propiedad del problema corregida

En la hoja de cálculo de excel se muestra la representación gráfica de la $P=F(V_{std})$ cuando no se ha corregido y corregida. En la hoja de excel CCDCD.XLS se muestra un ejemplo.

La obtención de la concentración del problema se hace de manera equivalente a las curvas de calibración directas sin dilución (CCDSD).