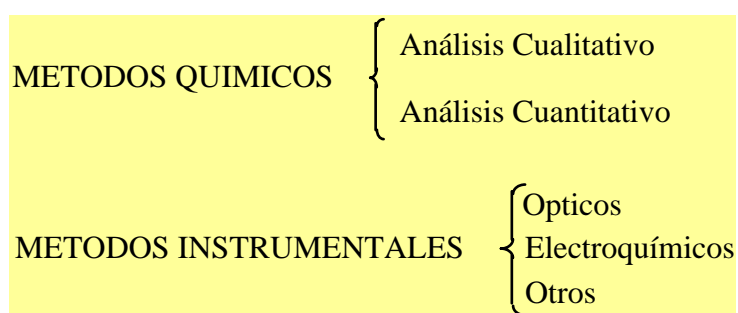


Tema 1

INTRODUCCION A LOS METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS

Los métodos que utiliza la Química Analítica para la caracterización de la materia suelen clasificarse en **Químicos** e **Instrumentales**.



Los métodos químicos están basados en **interacciones materia-materia**, esto es, en *reacciones químicas**. Estos métodos fueron durante un gran periodo de tiempo esencialmente empíricos, implicando, en la mayoría de los casos, una gran destreza experimental. Actualmente, se utilizan conceptos, fenómenos y propiedades que han contribuido a aumentar y consolidar la base sobre la que se asientan los antiguos métodos empíricos, así como a desarrollar otros nuevos.

Por otro lado, la revolución tecnológica e industrial, a la vez que plantea nuevos problemas, ha impulsado el desarrollo de nuevos métodos, de forma que actualmente, puede afirmarse que todas las propiedades de la materia pueden utilizarse para el establecimiento de un método de análisis. Surgen así una gran cantidad de **métodos instrumentales**, basados en **interacciones materia-energía**, que emplean algún aparato distinto de la balanza y la bureta para realizar la medida y para los cuales no es

* En realidad, los denominados métodos clásicos, o métodos químicos, son todos aquellos que se basan casi exclusivamente en reacciones químicas, y en los que la instrumentación es escasa (balanzas, sistemas potenciométricos, conductimétricos o de algún otro tipo para detectar el punto final de las valoraciones, etc.). Por otra parte, muchos métodos analíticos instrumentales emplean reacciones químicas, y no se les considera dentro del grupo de métodos químicos, debido a que en ellos el instrumento tiene mayor peso en el conjunto de la determinación.

esencial el concurso de una reacción química.

Un método analítico se considera *físico* cuando no incluye reacción química alguna y la operación de medida no modifica la composición química del sistema, como, por ejemplo, cuando se trata de medir la intensidad del color de una disolución de permanganato (la cual es proporcional a la concentración). Sin embargo, en muchas ocasiones, simultáneamente con la medida de la propiedad física elegida, es necesario emplear reacciones químicas (por ejemplo, puede determinarse hierro colorimétricamente mediante la formación del complejo Fe^{2+} -o,fenantrolina). Por ello, a veces, se utiliza el término de *métodos físico-químicos* de análisis.

Breve panorama histórico

Puede decirse que la aplicación de las técnicas instrumentales al análisis comenzó con el siglo actual, pues en 1903, Kuster y Gruters sentaron las bases de las *valoraciones conductimétricas*, desarrollándose posteriormente las *valoraciones potenciométricas* aplicadas a reacciones redox y de precipitación.

En la década de los treinta se construyeron los primeros *electrodos de vidrio* sensibles al pH, lo cual constituyó un avance importante al hacer posible la determinación rápida y continua del pH, con la consiguiente aplicación a las volumetrías ácido-base. Anteriormente, en 1922, Heyrovsky había descubierto la *polarografía*, lo que constituyó un importante avance para el análisis a nivel de trazas. En este sentido, hay que mencionar que durante el primer tercio de siglo se puso de manifiesto la necesidad de analizar componentes trazas, a concentraciones inferiores a 0.01 %, en una gran variedad de muestras, así como de efectuar numerosos análisis de productos industriales en tiempo muy corto, requisitos que no se conseguían con los tradicionales métodos gravimétricos y volumétricos.

La necesidad de solucionar estos problemas provocó el desarrollo espectacular de los métodos instrumentales que se produjo a partir de los años treinta, si bien, los avances conseguidos únicamente se notaron en los países más industrializados. En estos países (Estados Unidos, Alemania, Inglaterra, etc.) al comenzar la década de los cuarenta ya se utilizaban de forma rutinaria los *espectrofotómetros de ultravioleta e infrarrojo*, los *espectrómetros de emisión*, los *fluorímetros*, los *polarógrafos*, etc., tecnología que aún tardaría algún tiempo en llegar a España y hacerse asequible a los laboratorios universitarios e industriales.

Durante la primera mitad de la década de los cuarenta, una serie de hechos relacionados con los acontecimientos bélicos que tuvieron lugar en esa época,

condicionaron la evolución de las Ciencias, y en particular de la Química. El proyecto Manhattan, relacionado con la construcción de la primera bomba atómica, impulsó considerablemente los métodos instrumentales, así como el análisis de trazas, el microanálisis y las separaciones por cambio iónico.

Las **técnicas cromatográficas**, especialmente la cromatografía en fase gaseosa y de capa fina, experimentaron un desarrollo continuo desde mediados de los años cincuenta, lo cual, unido a los progresos alcanzados en la elucidación de estructuras por espectrofotometría infrarroja y posteriormente por **espectrometría de masas** y por **resonancia magnética nuclear**, posibilitaron un gran avance en el campo de la Química Orgánica.

En análisis inorgánico se introdujo en esa época la espectroscopia de **absorción atómica**, con la que se consiguió mejorar notablemente los resultados obtenidos con la técnica de **fotometría de llama**. En muy poco tiempo, la absorción atómica se hizo casi insustituible para el análisis de metales a nivel de trazas.

El análisis de una gran cantidad de especies inorgánicas a niveles de partes por millón se había conseguido fácilmente a finales de los años sesenta, si bien, pronto se hizo necesario disminuir esos niveles, lo cual provocó el perfeccionamiento de las técnicas que ya existían, así como el desarrollo de otras nuevas.

Finalmente, durante los años ochenta, se ha producido la irrupción de la **informática**, lo cual ha modificado profundamente las técnicas analíticas instrumentales, tanto en forma de microordenadores para controlar los instrumentos, como en la manipulación de la abundante información obtenida en las medidas experimentales. Por ejemplo, un computador puede controlar tiempos de muestreo o aparatos de inyección mediante activación eléctrica con conmutadores. Una vez obtenidos los resultados analíticos, puede procesar los datos, realizando operaciones tales como la generación de derivadas de espectros o transformadas de Fourier. Además, puede evaluar los resultados estadísticos y comparar los resultados analíticos con datos almacenados en su memoria, así como comparar espectros y otros datos.

INSTRUMENTOS ANALITICOS

El objeto de la Química Analítica lo constituye la materia, y su finalidad es caracterizarla. Con este fin es necesario utilizar ciertas propiedades (propiedades analíticas) que presente la propia materia y mediante las cuales se pueda establecer lo

más claramente posible su composición cuali o cuantitativa. Estas propiedades pueden ser observadas directamente de la materia (algo consustancial con ella) o, y en el caso más general, pueden ser provocadas mediante un proceso físico o mediante una reacción química. En cualquier caso, puede afirmarse que la medida de la propiedad elegida es la etapa experimental definitiva en el proceso analítico, tanto si se trata de establecer la presencia (o ausencia) de un determinado grupo químico, como si se trata de determinar la proporción de un determinado componente en una muestra.

La medida puede referirse a la simple percepción sensorial de una propiedad (formación de un precipitado, presencia de un color, etc.) o a la "determinación" de la intensidad de dicha propiedad, con ayuda de un aparato más o menos complicado. Así, puede considerarse que *un instrumento analítico es un dispositivo que convierte una señal, que no suele ser detectable directamente por el ser humano, en una forma que sí lo es.*

Un instrumento analítico típico consta de los cuatro componentes representados en la figura 1.1.

El *generador de señales* produce una señal directamente relacionada con la presencia (y también, frecuentemente con la concentración) del analito. En ocasiones es una especie producida por el propio analito, como cuando se trata de determinar el pH, donde la señal son los iones H^+ . Otras veces, el proceso de generación de la señal es más complicado, como, por ejemplo, en espectrofotometría, donde, además de la propia muestra, se necesita una fuente de radiación y un monocromador.

El *detector*, también llamado *transductor de entrada** es un dispositivo que convierte un tipo de señal en otro. Cuando se trata de medir el pH, el detector es un electrodo de vidrio que transforma la actividad de los iones H^+ en un potencial eléctrico, mientras que en espectrofotometría ultravioleta o visible, el detector es un tubo fotomultiplicador que transforma la energía radiante en una corriente eléctrica.

La señal procedente del detector, se modifica en el *procesador de señales*, adaptándose al dispositivo de lectura. En muchas ocasiones se produce simplemente una amplificación, si bien, a menudo, simultáneamente las señales se filtran para reducir el ruido de fondo.

* Douglas A. Skoog y James J. Leary, "Análisis Instrumental". Ed. McGraw-Hill. Madrid (1993)

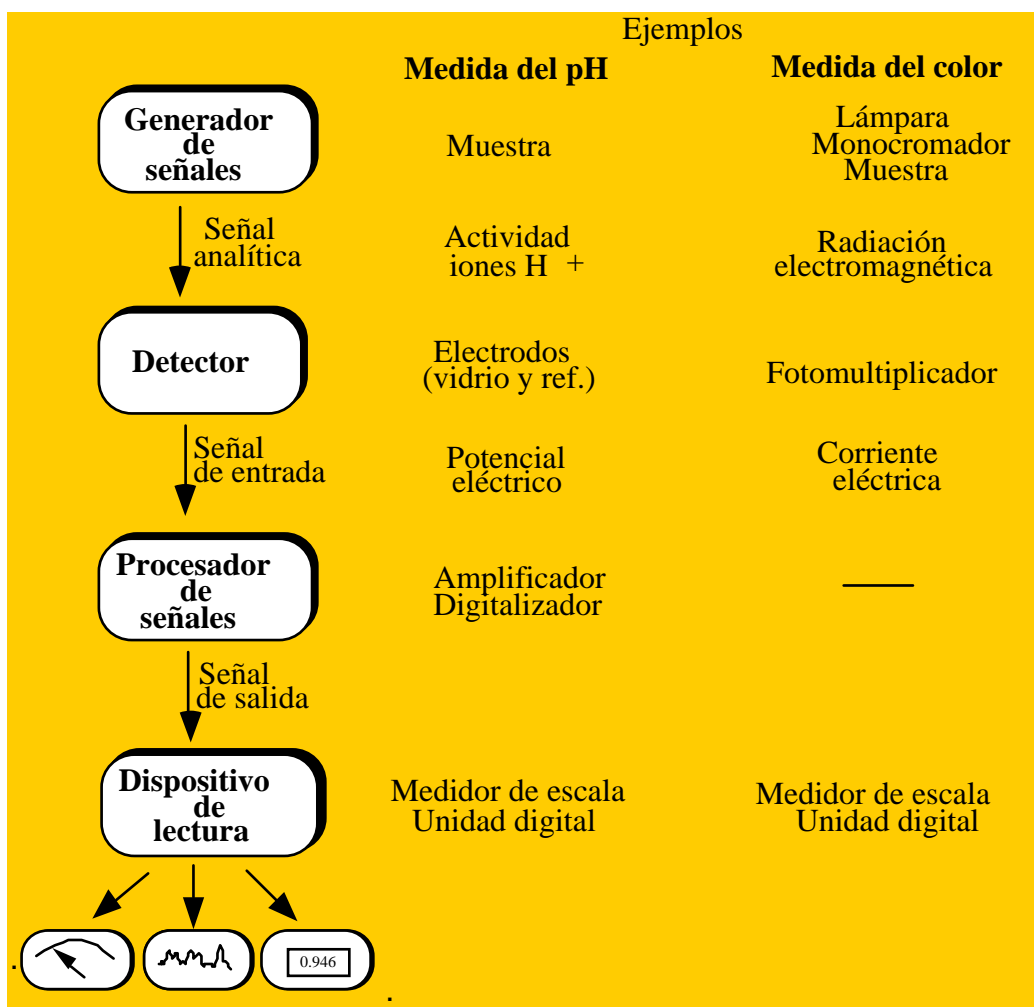


Figura 1.1. Componentes básicos de un instrumento analítico.

Finalmente, el **dispositivo de lectura** transforma la señal procesada en otra señal inteligible para el observador. Esta puede ser, por ejemplo, el desplazamiento de la aguja en una escala, una serie de números, un trazo en un papel, el ennegrecimiento en una placa fotográfica, etc.

CARACTERÍSTICAS DE LOS METODOS INSTRUMENTALES

Los **métodos químicos** cuantitativos tienen **carácter absoluto**. En ellos, la propiedad medida es función directa de la concentración o de la cantidad, de acuerdo con una relación de proporcionalidad, $P=KC$, donde **P** representa la magnitud de la propiedad medida, y **C** es la concentración o la cantidad. Además, la constante, **K** es única, esto es, tiene un valor perfectamente definido, deducible de las leyes estequiométricas. En estos métodos, basta una simple medida para efectuar la determinación. Así, por ejemplo, en un método volumétrico, una sola lectura del

volumen de reactivo añadido desde la bureta puede ser suficiente para determinar la concentración del componente de interés.

Por su parte, los **métodos instrumentales** tienen **carácter relativo**. También se basan en la medida de una propiedad, P , (normalmente física), que es función de la concentración, $P=KC$. Sin embargo, a diferencia de los métodos químicos, la constante de proporcionalidad no es única, al depender de las condiciones experimentales. Así, por ejemplo, en espectrofotometría, la absorbancia, A , (propiedad medida) está relacionada con la concentración por:

$$A = \varepsilon b C$$

donde ε es la absorptividad y b el espesor de la muestra.

En polarografía, la relación entre la propiedad medida (intensidad de corriente) y la concentración es más complicada:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

donde D es el coeficiente de difusión, m el flujo de mercurio y t el tiempo de goteo.

Es evidente, que si se conocen todos los parámetros implicados en la constante K (ε y b en espectrofotometría, y n , D , m y t en polarografía) estos métodos adquieren carácter absoluto. Sin embargo, en la práctica, estas relaciones apenas se usan, muchas veces por la dificultad de medir las variables implicadas. Por ello, la concentración de la muestra se determina preferentemente por comparación con muestras patrón.

En principio, puede utilizarse un solo patrón, llevando a cabo una medida, P_1 , sobre una muestra de concentración conocida, C_1 , con lo que se obtiene el valor de K . A continuación, manteniendo constantes las condiciones experimentales (es decir, K) se realiza la medida de la propiedad, P , sobre la muestra, C , con lo que se tiene que,

$$\frac{P}{P_1} = \frac{C}{C_1}$$

donde, P , P_1 y C_1 son magnitudes conocidas. En consecuencia, se deduce C por comparación con C_1 , la cual se conoce exactamente, o se puede determinar con un método químico absoluto. De aquí, la importancia de estos métodos en la puesta a punto de los métodos instrumentales.

Sin embargo, operando con una sola muestra patrón se tiene el inconveniente de que el resultado estará afectado del error indeterminado propio de la medida de ese

patrón. Por ello, resulta más conveniente comparar respecto a varias muestras patrón incluidas en un calibrado. Estos **calibrados** minimizan el efecto de los errores indeterminados propios de la medida con un patrón único.

TIPOS DE CALIBRADOS

Los tres métodos de comparación con patrones empleados más frecuentemente son los que utilizan curvas de calibrado obtenidas mediante series de patrones, el método de las adiciones estándar y el método del patrón interno.

Curvas de calibrado

La utilización de curvas de calibrado obtenidas a partir de series de patrones es, posiblemente, el método más utilizado. Consiste en medir la propiedad analítica de interés, P_1, P_2, P_3 , etc. en una serie de muestras de composición conocida, C_1, C_2, C_3 , etc. y preparadas todas ellas en las mismas condiciones (figura 1.2.A.)

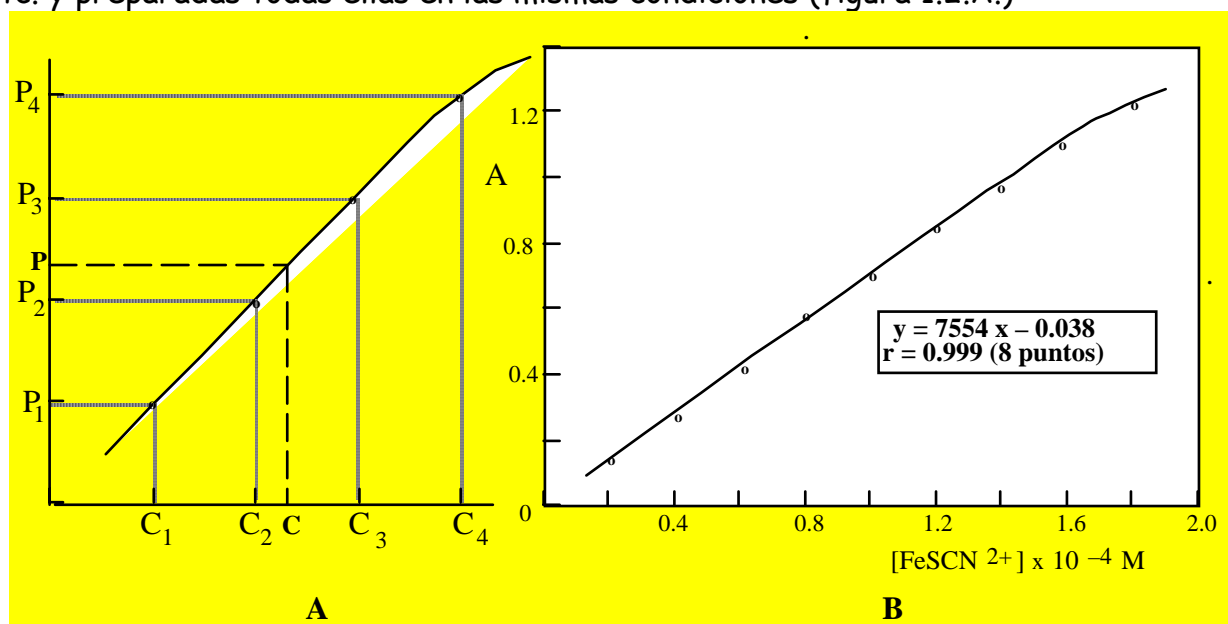


Figura 1.2. Curvas de calibrado.

El calibrado obtenido se emplea para determinar la cantidad o concentración en una muestra desconocida midiendo la magnitud de P en idénticas condiciones que los patrones y obteniendo C por interpolación.

La curva de calibrado se representa siempre con la respuesta del instrumento en el eje vertical (y) y las concentraciones sobre el eje horizontal (x).

El valor de C se puede acotar teniendo en cuenta la precisión de las medidas para

las diversas concentraciones, y a tal fin existen métodos estadísticos adecuados.

Generalmente se utilizan calibrados en los que existe una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x), tomando precauciones experimentales para asegurar que la linealidad de la respuesta se conserve en un amplio margen de concentraciones. En estos casos la forma de proceder consiste en obtener la **recta de regresión** de y sobre x (esto es, la "mejor" línea recta a través de los puntos de la gráfica de calibración, y que puede obtenerse, por ejemplo, por el *método de mínimos cuadrados*) y utilizarla para estimar la concentración de muestras problema por interpolación, así como también para estimar el *límite de detección* del procedimiento analítico. En la figura 1.2.B. se muestra la ecuación de la recta de regresión de los primeros 8 puntos del calibrado que relaciona la absorbancia con la concentración de FeSCN^{2+} , así como el **coeficiente de correlación, r** (parámetro que se utiliza para estimar el grado de ajuste de los puntos experimentales a la recta).

En la práctica, es muy frecuente que la gráfica de calibración sea **lineal a bajas concentraciones** de analito y se vuelve curva a altas concentraciones. En este caso, se suele prescindir de los puntos que se apartan de la linealidad, para lo cual existen métodos estadísticos adecuados*.

En otras ocasiones, como por ejemplo, la respuesta de algunos electrodos selectivos de iones, **la gráfica es curva para todas las concentraciones**. En estos casos, los problemas estadísticos son mucho más complicados, aunque, si la curvatura no es demasiado severa, y los puntos experimentales no están demasiado separados (lo que normalmente sucede), puede usarse un método sencillo, aunque aproximado, consistente en trazar una línea recta entre cada par de puntos y calcular las concentraciones utilizando la interpolación lineal, es decir, trazar la curva como una serie de pequeños segmentos rectos*.

Método de las adiciones estándar

El método consiste en añadir sobre una serie de alícuotas, cantidades conocidas del componente a determinar, y medir la magnitud de la propiedad analítica de interés tras las diferentes adiciones.

Para llevar a la práctica el método, usualmente se toman volúmenes iguales de disolución problema, y se añaden cantidades conocidas y diferentes de analito a todas las muestras, excepto a una, diluyendo, finalmente, *todas* al mismo volumen.

* J. C. Miller y J. N. Miller. "Estadística para Química Analítica". Ed. Addison-Wesley Iberoamericana (1993).

Seguidamente se obtienen las señales instrumentales para todas esas disoluciones, y los resultados se representan como en la figura 1.3.. La señal medida se representa en el eje y , mientras que en el eje x , la escala se expresa en términos de las cantidades de analito añadidas, ya sea como masa o como concentración.

La recta de regresión calculada se extrapola al punto del eje x donde $y=0$. La concentración de la muestra se puede deducir por extrapolación, como se demuestra por simple igualdad de triángulos, ya que el ΔC (figura 1.3.) necesario para producir un incremento de P es el mismo cuando se parte del blanco o de la propia muestra. En consecuencia, la base del triángulo en unidades de C proporciona la concentración de la muestra.

El método se utiliza mucho en absorción atómica, así como en emisión y en algunas técnicas electroanalíticas (ver en el capítulo 9, su aplicación al análisis polarográfico). Resulta especialmente útil para los casos en los que la composición variable de las muestras desconocidas hace difícil la preparación de patrones con la misma matriz de las muestras. De alguna forma, todas las medidas se realizan sobre la propia muestra.

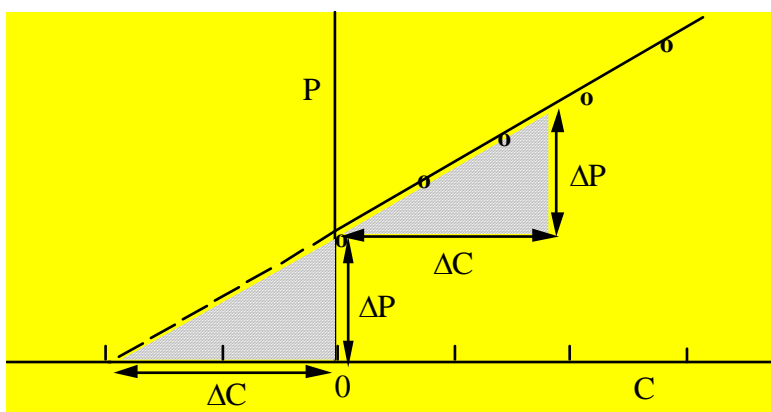


Figura 1.3. Método de las adiciones estándar.

En términos estadísticos, el principal **inconveniente** es que se trata de un método de extrapolación; por lo tanto, menos preciso que los de interpolación. De hecho, el resultado se obtiene en una zona de la gráfica donde no hay puntos experimentales, por lo que cualquier variación en la pendiente de la recta por errores indeterminados se traduce en una variación apreciable en el resultado. En este sentido, influye el tamaño de la adición, pues hay que procurar que el tramo incierto no sea demasiado grande. Por otra parte, el método de las adiciones estándar puede ser difícil de automatizar, y suele necesitar cantidades de muestra mayores que cuando se utilizan otros métodos.

Método del patrón interno

En este método, una sustancia pura, ausente en la muestra, se añade en concentración fija y conocida a los patrones y a la muestra. Se miden luego las respuestas del analito y del patrón interno, se calculan los cocientes entre ambas respuestas y se representan frente a las concentraciones de los patrones (figura 1.4.).

El método se utiliza frecuentemente en espectrometría de emisión y en algunos métodos de rayos X. Su principal ventaja es que con él se eliminan los problemas de fluctuación instrumental, ya que tanto el componente de interés (analito), como el patrón interno experimentan las mismas variaciones.

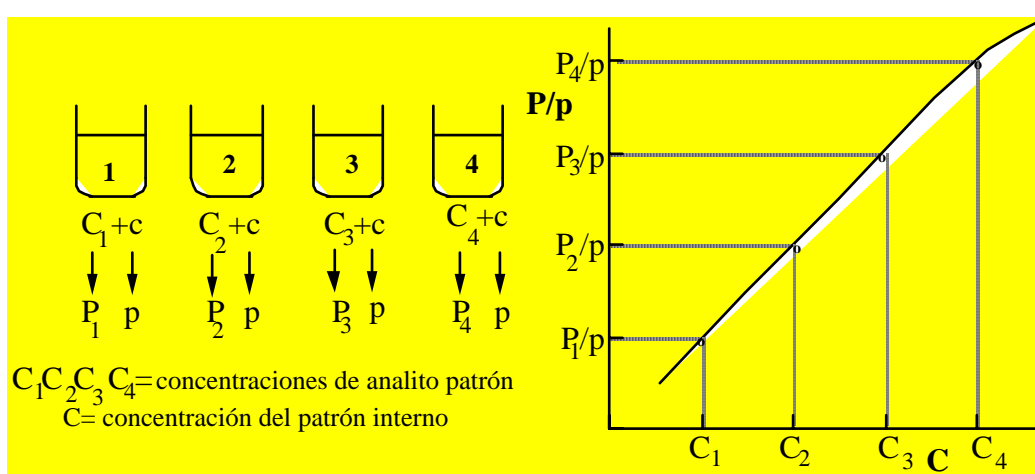


Figura 1.4. Método del patrón interno.

Para que una sustancia sea adecuada para usarla como patrón interno, debe cumplir ciertos **requisitos**, basados en una analogía de comportamiento con el elemento a determinar. Así, por ejemplo, en espectrometría de emisión, ambos elementos deben presentar las mismas características de volatilización, análogos potenciales de ionización y las líneas elegidas para el analito y para el patrón deben tener longitudes de onda parecidas y su intensidad no diferir demasiado. Además, la concentración del patrón interno deberá ser del mismo orden de magnitud que la del analito, con objeto de minimizar el error al calcular los cocientes.

EMPLEO DE LOS METODOS INSTRUMENTALES

Los métodos instrumentales se pueden emplear para desarrollar "métodos directos", o bien para "determinar el punto final" en las valoraciones.

Los "métodos directos" se basan en la comparación de la magnitud de una propiedad del componente de interés de la muestra problema con la muestra patrón,

utilizando los calibrados ya mencionados. Por ejemplo, espectrofotometría visible y ultravioleta, absorción atómica, polarografía, etc.

Por otra parte, los métodos instrumentales se pueden emplear para "*determinar el punto final de la valoración*", midiendo una propiedad de la disolución que varíe durante la valoración. Esto da lugar a una curva de valoración que permite determinar el punto final. Por ejemplo, valoraciones fotométricas, amperométricas, etc.

Las **curvas de valoración** pueden ser lineales o logarítmicas. En las *lineales*, existe proporcionalidad directa entre las dos variables medidas, y están constituidas por dos tramos rectos bien diferenciados, cuya intersección permite determinar el punto final. Así, por ejemplo, consideremos la reacción $A + B \rightarrow C$. Si la especie A es electroactiva y se mide la intensidad de la corriente a un potencial adecuado, la citada intensidad disminuirá a medida que se añade B, hasta hacerse prácticamente despreciable (figura 1.5.A.)

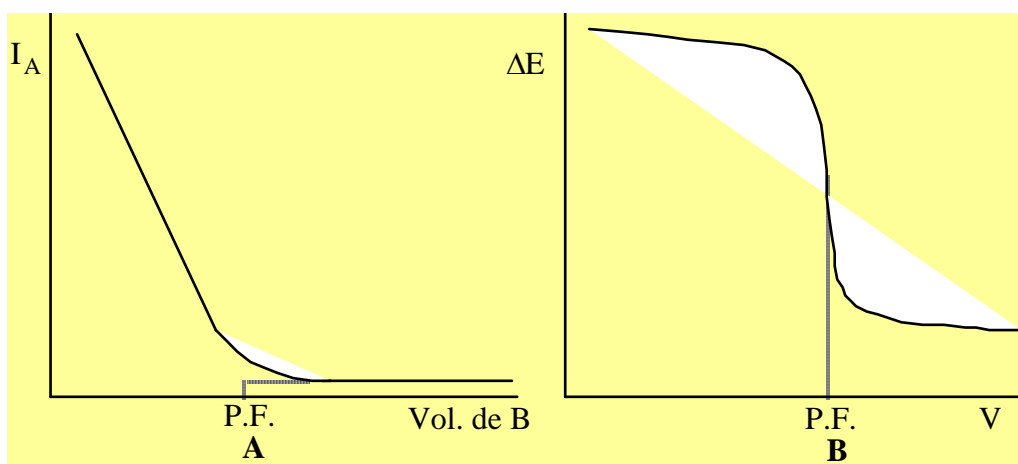


Figura 1.5. Curvas de valoración.

El punto final es el que corresponde a la intersección de los tramos rectos, aunque en las proximidades del punto de equivalencia suele presentarse una porción curva que depende de la cuantitatividad. En estas curvas de valoración, los *puntos importantes para el trazado son los alejados del punto final*.

Por su parte, las curvas denominadas *logarítmicas*, tienen forma de **S**, y el ejemplo más representativo lo constituyen las curvas de valoración potenciométricas (figura 1.5.B.). El punto final se deduce de la posición del punto de inflexión de la curva. En este caso, los puntos más importantes de la curva son los próximos al punto de equivalencia.

COMPARACION ENTRE METODOS QUIMICOS E INSTRUMENTALES

La comparación de estos métodos se puede realizar sobre la base de sus características de bondad, concretadas en la *precisión, exactitud, sensibilidad, selectividad, rapidez y coste*.

Precisión

La precisión de un conjunto de mediciones está íntimamente relacionada con la presencia de errores indeterminados (o aleatorios) y se considera como *una medida de la reproducibilidad* de los resultados*. Para describir la precisión se utiliza fundamentalmente la desviación estándar, si bien también se usa la desviación estándar relativa de la media, el coeficiente de variación y la varianza.

En relación con la precisión, *los métodos químicos suelen ser más precisos en términos absolutos que los métodos instrumentales*.

Exactitud

La exactitud mide el error sistemático o determinado de un método analítico. Se puede determinar por comparación con muestras patrón y por comparación con un método patrón.

Comparación con muestras patrón. Cuando se dispone de muestras patrón con una composición conocida o aceptada, m , la forma de proceder es realizar n determinaciones, obteniéndose el valor medio \bar{x} . La exactitud vendrá dada por la diferencia:

$$\text{exactitud} = \bar{x} - \mu$$

Esas diferencias se pueden atribuir únicamente a errores indeterminados cuando el valor de t deducido de la ecuación

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}}; \quad s = \text{desviación estándar}$$

es menor que el tabulado para un determinado nivel de probabilidad (suele tomarse el

* Existe una diferencia entre los términos **repetitividad** y **reproducibilidad**. El primero se refiere a un conjunto de medidas repetidas en una sucesión rápida; por ejemplo, cinco valoraciones de la misma muestra utilizando la misma serie de disoluciones, el mismo material de vidrio, la misma disolución de indicador, y en las mismas condiciones de temperatura, humedad, etc. Por su parte, la reproducibilidad se refiere a cuando cada una de las medidas se han realizado en situaciones diferentes. Por ejemplo, las cinco valoraciones anteriores realizadas con distintos recipientes de vidrio, distintas disoluciones de indicador, y en diferentes condiciones del laboratorio.

95%).

Comparación con un método patrón. Cuando no se dispone de muestras patrón, se compara el valor medio de n_p resultados obtenidos por el método patrón, \bar{x}_p , con el valor medio de n resultados (en muchas ocasiones, $n_p=n$) obtenidos por el método ensayado, \bar{x} .

En primer lugar es necesario comprobar que la precisión de ambos métodos es la misma dentro de los límites de probabilidad especificados. Ello puede hacerse por el criterio **F**, definido por la relación de las varianzas (cuadrado de la desviación estándar) de ambos métodos:

$$F = \frac{s_p^2}{s^2} \quad \left(s_p^2 > s^2 : \text{en el numerador se coloca el término mayor} \right)$$

Si el valor de **F** obtenido es menor que el tabulado, para un nivel de probabilidad del 95 %, no hay diferencia significativa entre s_p y s ; esto es, los dos métodos tienen una precisión que no es significativamente diferente.

Una vez comprobado que la precisión de los métodos que se comparan es esencialmente la misma, se emplea el criterio **t**, expresado por la relación:

$$t = \frac{\bar{x}_p - \bar{x}}{s_c} \sqrt{\frac{1}{n_p} + \frac{1}{n}}$$

donde s_c es la desviación estándar conjunta que se obtiene con las series de datos a comparar:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_p - 1) s_p^2 + (n - 1) s^2}{n_p + n - 2}}$$

El valor de **t** obtenido se compara con el valor de **t** tabulado para n_p+n-2 grados de libertad. Si el valor de **t** experimental es menor que el valor tabulado para un nivel de probabilidad del 95 %, no existen diferencias significativas entre la exactitud conseguida por ambos métodos.

Los métodos químicos son más exactos para altas concentraciones, aumentando el error de estos métodos a medida que la concentración disminuye, condiciones en las que los métodos instrumentales son más exactos.

Límite de detección y sensibilidad

El **límite de detección** de un analito por un método instrumental, puede definirse como *aquella concentración que proporciona una señal instrumental significativamente*

diferente de la señal del "blanco" o señal de fondo. El término *significativamente diferente* debe aclararse en términos estadísticos.

Si se realizan infinitas determinaciones sobre una muestra en blanco, los resultados se distribuirán en forma de curva de Gauss (figura 1.6.A.).

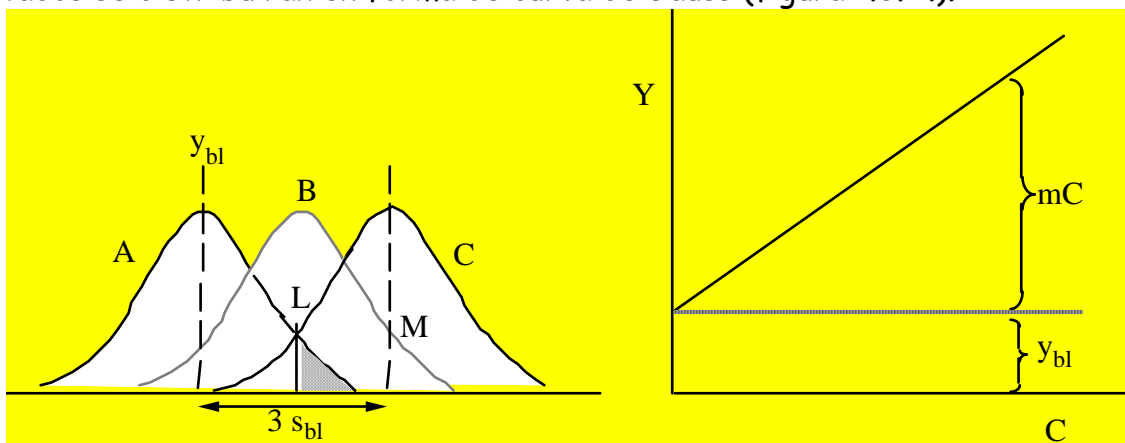


Figura 1.6. Límite de detección.

Tomando un nivel de probabilidad del 95 % se puede definir un límite, L , por encima del cual se encuentren únicamente el 5 % de los resultados (parte sombreada en la figura 1.6.). Podría considerarse que éste es el límite de detección, por cuanto que un resultado situado por encima de L tiene únicamente un 5 % de probabilidades de pertenecer al blanco. Sin embargo, una muestra con una *señal media*, L , tendrá una *distribución normal* (curva B en la figura 1.6.), por lo que, en realidad, la probabilidad de concluir que esta muestra no difiere de la del blanco es del 50 %. Por ello, resulta más adecuado considerar el valor medio, M , de una distribución gaussiana (figura 1.6.C.) tal que el 5 % de sus valores se encuentren situados por debajo de L . Esto sucede cuando la distancia entre y_{bl} y M es aproximadamente 3 veces la desviación estándar del blanco (exactamente, 3.28), de forma que la mínima señal analítica distinguible, y_m , sería*:

$$y_m = y_{bl} + 3 s_{bl}$$

Cuando se utiliza una recta de regresión convencional para la calibración, se tiene que,

$$y = m C + y_{bl}$$

donde y es la señal medida, m la pendiente y C la concentración (figura 1.6.).

En el límite de detección, $y_m = m C_m + y_{bl}$, con lo que la *concentración límite*

* Esta definición de límite de detección es completamente arbitraria. De hecho, se ha sugerido el valor $y_{bl} + 10s_{bl}$ definido como "**límite de cuantificación**" o "**límite de determinación**", si bien, en la práctica no se utiliza de forma generalizada.

(cantidad mínima de sustancia apreciable o determinable por unidad de volumen), C_m , es:

$$C_m = \frac{y_m - y_{bl}}{m} = \frac{3 s_{bl}}{m}$$

Los términos "límite de detección" y "sensibilidad" no son exactamente sinónimos. La **sensibilidad** de una técnica se define correctamente como la *pendiente* del calibrado, y si éste es lineal, puede medirse en cualquier punto de él. Sin embargo, el límite de detección de un método se calcula con ayuda de la zona del calibrado próximo al origen, y para ello se utiliza, tanto la pendiente, como la ordenada en el origen.

El "**intervalo útil**" de un método analítico se considera como el margen de concentraciones comprendido entre la concentración más pequeña a la que pueden realizarse medidas cuantitativas (límite de cuantificación, LC en la figura 1.7.) y la concentración a la que el calibrado se desvía de la linealidad (LL en la figura 1.7.)

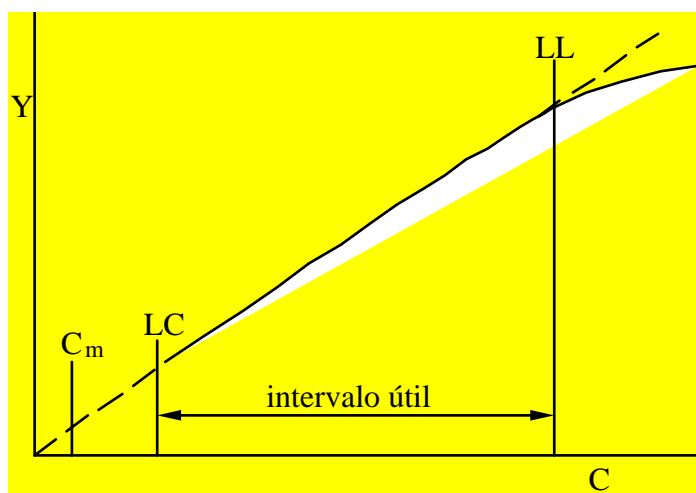


Figura 1.7. Intervalo útil.

El intervalo útil de los métodos analíticos deberá ser, al menos, de dos órdenes de magnitud.

Los métodos instrumentales son más sensibles que los métodos químicos. Esto implica que son capaces de detectar y determinar cantidades de analito mucho más pequeñas que los métodos clásicos, lo cual los hace particularmente útiles para el análisis de trazas, de gran importancia, por ejemplo, en muestras biológicas y medioambientales.

En análisis instrumental, un factor que degrada la exactitud y la precisión de un análisis, y contribuye a hacer menos favorable el límite de detección, es el **ruido**. Este

factor está presente siempre en todas las señales analíticas instrumentales, en mayor o menor grado (figura 1.8.)

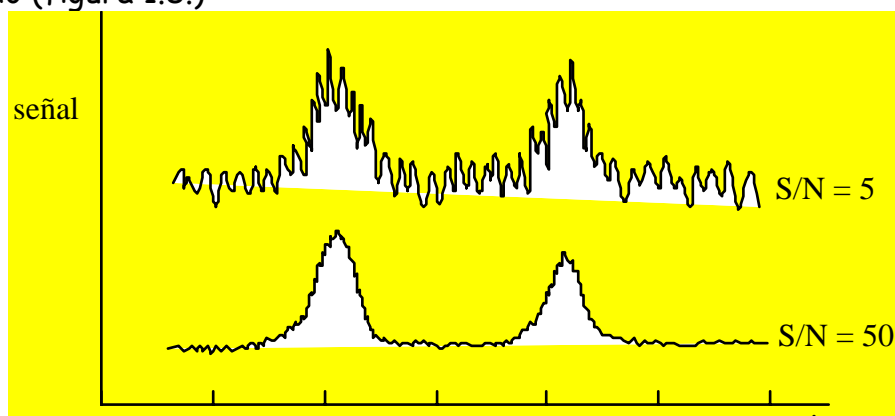


Figura 1.8. Relación señal/ruido.

El origen del ruido puede ser muy diverso, si bien, suele distinguirse entre **ruido químico** y **ruido instrumental**. El primero procede de una multitud de variables incontroladas directamente relacionadas con la química del sistema: posición del equilibrio químico, variaciones indetectadas de la temperatura, presión, etc. Por su parte, el ruido instrumental es el relacionado con los distintos componentes del instrumento utilizado: generador de señales, detector, etc.

En relación con este parámetro, suele utilizarse, para describir la calidad de un método analítico o el funcionamiento de un instrumento, la **relación señal/ruido** (S/N), definida como:

$$\frac{S}{N} = \frac{\bar{x}}{s}$$

donde \bar{x} representa la media de la señal medida, y s la desviación estándar. Evidentemente, las condiciones más favorables para efectuar la medida se tendrán para altas relaciones S/N (figura 1.8.)

Selectividad

La selectividad hace referencia al grado de interferencia de unas especies sobre la identificación de otras. El caso más favorable de selectividad es aquel en el que ninguna otra sustancia interfiere y la reacción o el método son completamente característicos de la sustancia que se determina. Se dice entonces que el método es **específico**.

La selectividad se representa cuantitativamente por el **coeficiente de**

selectividad, el cual se define, para una sustancia **B**, potencialmente interferente sobre un determinado analito, **A**, como:

$$k_{B,A} = m_B/m_A$$

donde m_B y m_A son las pendientes del calibrado a la concentración de interés, de **B** y de **A** respectivamente.

El coeficiente de selectividad puede variar desde cero (no hay interferencia) hasta valores superiores a la unidad. Es un parámetro de bastante utilidad, si bien, su uso se centra casi exclusivamente, para caracterizar el funcionamiento de los electrodos selectivos de iones.

La selectividad de los métodos instrumentales es muy diversa, existiendo algunos muy selectivos, en especial, algunos métodos ópticos.

Rapidez

Con respecto a la rapidez, *los métodos instrumentales son más rápidos para determinaciones en serie o de rutina*. Requieren un tiempo de puesta a punto, pero luego suelen ser rápidos. Además, suelen ser **fácilmente automatizables**, ya que muchos dan respuestas rápidas y continuas, haciendo posible su adaptación a análisis de control, lo cual permite, tras una interpretación, pasar a la acción en poco tiempo.

En la industria, normalmente se parte de unos materiales que, después de someterlos a una serie de manipulaciones se transforman para originar unos productos finales.



El control puede efectuarse en cualquier punto del proceso, para lo que se necesitan métodos rápidos que permitan tomar decisiones en poco tiempo, por si es necesario alterar el proceso de fabricación.

Coste

Finalmente, en cuanto a la economía, podría parecer, en principio, que los métodos químicos son más económicos que los instrumentales, y, si bien, ésto es cierto en cuanto al material, no lo es tanto en relación con el tiempo necesario para llevarlos a la práctica ni en relación con el personal, pues, en contra de lo que pueda parecer a primera vista, *se precisa mayor tiempo de adiestramiento para utilizar un método clásico, que para aprender a manejar un instrumento*. Esto hace que los métodos instrumentales puedan ser rentables para trabajos en serie.

EJERCICIOS

1. En la determinación de una especie X por un método instrumental en el que $P = k C_x$ se obtuvieron los siguientes datos de calibración:

Concentr. de X, ppm	0	2	6	10	14	18
Señal analítica, P	0.031	0.173	0.422	0.702	0.956	1.248

Sabiendo que la desviación estándar del blanco es $s=0.0079$,

- a) Calcular el límite de detección y el límite de cuantificación.
- b) Representar la curva de calibración.
- c) Calcular la concentración molar de X en una muestra si al medir la intensidad de la señal analítica se obtiene un valor de 0.532 (masa molecular de X=207.2)

2. La determinación de metales pesados puede llevarse a cabo polarográficamente por medida de la intensidad de corriente originada en su reducción con un electrodo de gotas de mercurio. Para determinar cadmio en una muestra de aguas residuales se obtuvo una corriente de 41 mA, operando en determinadas condiciones. El calibrado se obtuvo operando en las mismas condiciones sobre muestras de cadmio de concentración conocida, obteniendo los siguientes valores:

Cd^{2+}, M	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	$10. \times 10^{-4}$
I, mA	9	20	29	39	48	56	73	87

Obtener la concentración de cadmio en la muestra problema.

3. Para la determinación de amoníaco en una pecera se utiliza un sensor potenciométrico, en el que la propiedad medida (potencial) responde a la ecuación: $E(mV) = Cte. + m \cdot \log C_{NH_3}$.

Los datos obtenidos al calibrar el sensor son:

E, mV	268	310	327	368	386	428
NH_3, M	1.10^{-5}	5.10^{-5}	1.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}

a) Representar la curva de calibración.

b) En una muestra de 100 mL de agua de la pecera, después de ponerla en condiciones adecuadas, se introduce el sensor y se obtiene una señal de 339 mV. Obtener la concentración de amoníaco en el agua.

4. Se llevó a cabo la determinación de hierro en vinos por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando el método de adición estándar. Para ello, en cinco matraces aforados de 50 mL se ponen 10 mL de vino. A continuación se añaden a cada uno de ellos 0, 5, 10, 15 y 20 mL de una disolución patrón de hierro, conteniendo 10 ppm de Fe. Seguidamente, se enrasan con agua desionizada y se mide la absorbancia atómica del hierro, obteniendo los valores de 0.040, 0.062, 0.081, 0.102 y 0.135 respectivamente. Calcular la ecuación de la recta de regresión y obtener la concentración de hierro en el vino (en mg/L).