



Capítulo

1

Introducción

La Química analítica se ocupa de los métodos de determinación de la composición química de la materia. Un método cualitativo informa sobre la identidad de las especies atómicas o moleculares de la muestra, o de los grupos funcionales que hay en ella; por otra parte, un método cuantitativo aporta información numérica de la cantidad relativa que hay de uno o varios de estos componentes.

1A. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos analíticos se suelen clasificar en *clásicos* e *instrumentales*. Esta clasificación es, en gran medida histórica, ya que los métodos clásicos a veces denominados *métodos de química húmeda*, precedieron en un siglo o más a los métodos instrumentales.

1A-1. Métodos clásicos

En los primeros años de la Química, la mayor parte de los análisis se realizaban separando los componentes de interés de una muestra (los *analitos*) me-

dante un procedimiento de precipitación, extracción o destilación. En los análisis cualitativos, los componentes separados se trataban seguidamente con reactivos originándose unos productos que se podían identificar por su color, su punto de ebullición o de fusión, su solubilidad en una serie de disolventes, su olor, su actividad óptica o su índice de refracción. En los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determinaba mediante medidas *gravimétricas* o *volumétricas*. En las primeras se determinaba la masa del analito o la de algún compuesto generado a partir del mismo. En los procedimientos volumétricos se determinaba el volumen o el peso de un reactivo patrón que reaccionase completamente con el analito.

Estos métodos clásicos para la separación y determinación de analitos se usan todavía en muchos laboratorios. Sin embargo, su grado de aplicación general va disminuyendo con el paso del tiempo y con la implantación de los métodos instrumentales que los están desplazando.

1A-2. Métodos instrumentales

A principios del siglo XX, los químicos comenzaron a utilizar fenómenos distintos de los utilizados en los métodos clásicos para resolver los proble-

mas analíticos. Así, para el análisis cuantitativo de una gran variedad de analitos inorgánicos, orgánicos y bioquímicos se empezaron a utilizar las medidas de sus propiedades físicas tales como la conductividad, el potencial de electrodo, la absorción o emisión de la luz, la relación masa/carga y la fluorescencia. Además, en la separación de mezclas complejas, técnicas cromatográficas y electroforéticas muy eficaces empezaron a reemplazar a la destilación, extracción y precipitación como etapa previa a su determinación cualitativa o cuantitativa. A estos métodos más modernos para la separación y determinación de especies químicas se les conoce, en conjunto, como *métodos instrumentales de análisis*.

Muchos de los fenómenos en los que se fundamentan los métodos instrumentales se conocen desde hace más de un siglo. Sin embargo, su aplicación por la mayor parte de los químicos se retrasó por falta de una instrumentación sencilla y fiable. De hecho, el crecimiento de los métodos instrumentales de análisis modernos ha ido paralelo al desarrollo de la industria electrónica e informática.

TABLA 1-1. Propiedades químicas y físicas que se emplean en los métodos instrumentales

Propiedades	Métodos instrumentales
Emisión de la radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones, Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y visible)
Absorción de la radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico
Dispersión de la radiación	Turbidimetría; nefelometría, espectroscopia Raman
Refracción de la radiación	Refractometría; interferometría
Difracción de la radiación	Métodos de difracción de rayos X y de electrones
Rotación de la radiación	Polarimetría; dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Culombimetría
Corriente eléctrica	Polarografía; amperometría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Masa	Gravimetría (microbalanza de cristal de cuarzo)
Razón masa a carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Gravimetría y volumetría térmica; calorimetría de barrido diferencial; análisis térmico diferencial; métodos de conductividad térmica
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución isotópica

1B. TIPOS DE MÉTODOS INSTRUMENTALES

Para este estudio, es conveniente considerar las propiedades químicas y físicas que se puedan utilizar en el análisis cualitativo o cuantitativo. La Tabla 1-1 enumera la mayoría de las propiedades características que se utilizan actualmente en análisis instrumental. La mayor parte de ellas requieren una fuente de energía para estimular una respuesta medible que procede del analito. Por ejemplo, en emisión atómica se requiere un aumento de temperatura del analito para que, en primer lugar se produzcan átomos en estado gaseoso y después para excitar dichos átomos a niveles de mayor energía. Posteriormente emiten una radiación electromagnética característica que es la cantidad medida por el instrumento. La energía de excitación puede darse como un cambio térmico rápido, tal como sucede en el ejemplo anterior, donde la radiación electromagnética de la región del espectro seleccionada se transforma en un parámetro eléctrico tal como potencial, corriente o carga o bien, tener formas más sutiles, intrínsecas al propio analito.

Obsérvese que las seis primeras entradas de la Tabla 1-1 están relacionadas con las interacciones del analito y la radiación electromagnética. En la primera, el analito origina la señal radiante; las cinco siguientes implican cambios en el haz de radiación producidos por su interacción con la muestra. Las cuatro que siguen son eléctricas. Por último, cuatro propiedades diversas se agrupan conjuntamente: la relación masa/carga, la velocidad de reacción, las señales térmicas y la radiactividad.

La segunda columna de la Tabla 1-1 indica los nombres de los métodos instrumentales relacionados con las distintas propiedades físicas y químicas. Hay que tener en cuenta que no siempre es fácil elegir el método óptimo de entre la cantidad de técnicas instrumentales disponibles, así como de sus homólogos clásicos. Algunas de ellas son más sensibles que las técnicas clásicas, pero otras no. Un método instrumental puede ser más selectivo para ciertos compuestos o combinaciones de elementos; pero para otros, un análisis volumétrico o gravimétrico puede tener menores interferencias. Son igualmente difíciles de establecer las generalizaciones sobre la exactitud, la idoneidad o el tiempo empleado. Tampoco es necesariamente cierto que los procedimientos instrumentales utilicen aparatos más sofisticados y más costosos; en realidad, la balanza analítica electrónica moderna que se emplea en las determinaciones gravimétricas es un instrumento más complejo y refinado que muchos de los usados en algunos de los métodos mencionados en la Tabla 1-1.

Como se ha indicado, además de los numerosos métodos señalados en la segunda columna de la Tabla 1-1, existe un grupo de procedimientos instrumentales que se utilizan para separar y resolver compuestos afines. La mayoría de ellos están relacionados con la cromatografía y la electroforesis. Para completar el análisis, tras las separaciones cromatográficas, se suele usar alguna de las propiedades de la Tabla 1-1. Con esta finalidad se han utilizado, por ejemplo, la conductividad térmica, la absorción en el infrarrojo y el ultravioleta, el índice de refracción y la conductancia eléctrica.

En este libro se abordan los principios, las aplicaciones y las características del funcionamiento de los métodos instrumentales enumerados en la Tabla 1-1, así como de los procedimientos de separación cromatográficos y electroforéticos. Los métodos clásicos no se tratan dado que se supone que el lector habrá aprendido estas técnicas en estudios anteriores.

1C. INSTRUMENTOS PARA EL ANÁLISIS

Un instrumento para el análisis químico transforma la información relacionada con las propiedades físicas o químicas del analito en información que pueda ser manipulada e interpretada por un ser humano. Por tanto, un instrumento analítico puede considerarse como un dispositivo de comunicación entre el sistema objeto de estudio y el científico. Para conseguir la información del analito deseada es necesario proporcionar un estímulo, generalmente en forma de energía electromagnética, eléctrica, mecánica o nuclear, como se muestra en la Figura 1-1. El estímulo provoca una respuesta del sistema objeto de estudio, en la cual la naturaleza y magnitud de la misma se rigen por las leyes fundamentales de la Química y de la Física. La información resultante radica en el fenómeno que surge de la interacción del estímulo con el analito. Un ejemplo habitual es el paso de una banda estrecha de longitudes de onda de luz visible a través de una muestra para medir la capacidad de absorción del analito. Se determina la intensidad de la luz antes y después de su interacción con la muestra y la relación entre ellas proporciona la medida de la concentración del analito.

En general, los instrumentos para el análisis químico constan solamente de unos cuantos componentes básicos, algunos de los cuales se enumeran en la Tabla 1-2. Resulta instructivo ahondar en el concepto de los *dominios de los datos* para entender la relación que existe entre los componentes del instrumento y el flujo de información que se transmite de las propiedades del analito a través de los componentes, hasta el resultado numérico o gráfico que produce el instrumento.

1C-1. Dominios de los datos

En el proceso de medida colaboran una amplia variedad de dispositivos que transforman la informa-

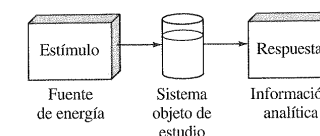


Figura 1-1. Diagrama de bloques que muestra el proceso completo de una medida instrumental.

TABLA 1-2. Algunos ejemplos de los componentes de los instrumentos

Instrumento	Fuente de energía (estímulo)	Señal analítica	Transductor de entrada	Dominio de los datos de la información transformada	Procesador de señal	Lectura
Fotómetro	Lámpara de wolframio, filtro de vidrio	Haz de luz atenuado	Fotocélula	Corriente eléctrica	Escala de medida	Medidor de corriente
Espectrómetro de emisión atómica	Llama	Radiación UV o visible	Tubo fotomultiplicador	Potencial eléctrico	Amplificador, desmodulador, monocromador, cortador	Registrador sobre papel
Culombímetro	Fuente de corriente continua	Corriente de la celda	Electrodos	Corriente eléctrica	Amplificador	Registrador sobre papel
pH metro	Muestra, electrodo de vidrio	Actividad del ion hidrógeno	Electrodos de vidrio y de calomelanos	Potencial eléctrico	Amplificador, digitalizador	Unidad digital
Difractómetro de rayos X para polvo	Tubo de rayos X, muestra	Radiación difractada	Película fotográfica	Imagen latente	Revelador químico	Imágenes ennegrecidas en una película
Comparador de color	Luz solar	Color	Ojo humano	Señal del nervio óptico	Cerebro humano	Respuesta visual al color

ción de una forma a otra. Para estudiar cómo funcionan los instrumentos es importante entender la manera en la que se codifica la información, o se transforma de un sistema de información a otro como una *señal eléctrica*, tal como tensión, corriente, carga o variaciones en estas cantidades. Los diferentes modos de codificar la información en forma eléctrica se denominan *dominios de los datos*. Se ha realizado una clasificación esquemática basada en este concepto, que simplifica en gran medida el análisis de los sistemas instrumentales y facilita la comprensión del proceso de medida¹. Como se muestra en el mapa de los dominios de los datos de la Figura 1-2, éstos se pueden clasificar, en general, en *dominios eléctricos* y *dominios no eléctricos*.

1C-2. Dominios no eléctricos

El proceso de medida empieza y termina en dominios no eléctricos. Las propiedades físicas y químicas

que son de interés en un experimento concreto radican en estos dominios de los datos. Entre estas propiedades se encuentran la longitud, la densidad, la composición química, la intensidad de la luz, la presión y otras propiedades enumeradas en la primera columna de la Tabla 1-1.

Se puede realizar una medida completa en dominios no eléctricos. Por ejemplo, la determinación de la masa de un objeto usando una balanza mecánica de brazos iguales conlleva la comparación de la masa del objeto, que se coloca en uno de los platos de la balanza, con unos pesos patrones colocados en el otro plato. La información que representa la masa del objeto en unidades patrón es codificada directamente por el investigador, el cual procesa la información sumando las masas para obtener un número. En otras balanzas mecánicas, la fuerza de la gravedad de una masa se amplifica de manera mecánica al hacer que uno de los brazos de la balanza sea más largo que el otro, incrementando así la resolución de la medida.

Otros ejemplos de medidas realizadas exclusivamente en dominios no eléctricos son la determinación de las dimensiones lineales de un objeto con

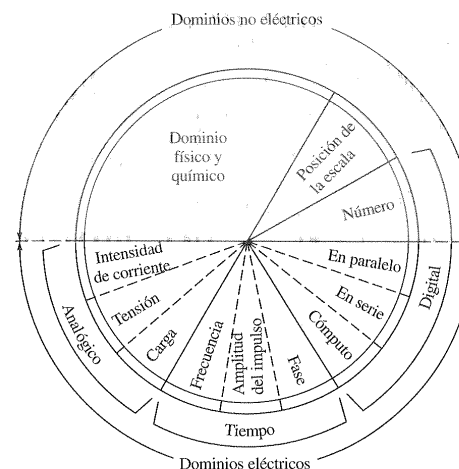


Figura 1-2. Mapa de los dominios de los datos. La parte superior (sombreada) del mapa comprende los dominios no eléctricos. La parte inferior está compuesta por los dominios eléctricos. Obsérvese que los dominios digitales se extienden entre los dominios eléctricos y no eléctricos.

una regla y la medida del volumen de una muestra líquida en una probeta. A menudo, estas medidas se asocian con los métodos analíticos clásicos. La aparición de procesadores de señales electrónicas asequibles, de detectores sensibles y de dispositivos de lectura, ha llevado al desarrollo de multitud de instrumentos electrónicos, los cuales recogen la información en dominios no eléctricos, la procesan en dominios eléctricos y, finalmente, la presentan otra vez en dominios no eléctricos. Los dispositivos electrónicos procesan y transforman la información de un dominio a otro, de forma semejante a la multiplicación de la masa en las balanzas mecánicas de brazos desiguales. Como consecuencia de la disponibilidad de estos dispositivos electrónicos, y del procesado rápido y sofisticado de la información, los instrumentos que se basan exclusivamente en la transferencia no electrónica de la información empiezan a ser considerados reliquias del pasado. No obstante, la información buscada empieza en las propiedades del analito y termina en un número, siendo ambos dominios no eléctricos. El objetivo último de todas las medidas es que el resultado numérico final debe ser, de algún modo, proporcional a la propiedad física o química inherente al analito.

1C-3. Dominios eléctricos

Las distintas modalidades de codificar la información como cantidades eléctricas se pueden subdividir en *dominios analógicos*, *dominios del tiempo* y *dominios digitales*, según se ilustra en la mitad inferior del mapa circular de la Figura 1.2. Obsérvese que el dominio digital abarca tres dominios eléctricos y uno no eléctrico, debido a que los números que aparecen en cualquier tipo de visualización están transmitiendo información digital y también se pueden codificar eléctricamente.

Cualquier proceso de medida puede representarse como una serie de *conversiones entre distintos dominios*. Por ejemplo, la Figura 1-3 muestra la medida de la intensidad de fluorescencia molecular de una muestra de agua tónica que contiene trazas de quinina y, en general, algunas de las conversiones en los dominios de los datos que son necesarias para llegar a una expresión numérica de la intensidad. En este caso, la intensidad de fluorescencia es significativa porque es proporcional a la concentración de quinina en el agua tónica, que es la información que finalmente se busca. Ésta comienza en la disolución de agua tónica como concentración de quinina. Esta información se extrae de la muestra aplicándole un estímulo en forma de energía electromagnética de un láser, como se muestra en la Figura 1-3. La radiación interacciona con las moléculas de quinina del agua tónica para producir una emisión fluorescente en una región del espectro característica de la quinina, y cuya magnitud es proporcional a su concentración. La radiación, y por tanto la información, que no está relacionada con la concentración de quinina se separa del haz de luz mediante un filtro óptico, como muestra la Figura 1-3a. La intensidad de la emisión fluorescente, que pertenece a un dominio no eléctrico, se codifica a un dominio eléctrico con un dispositivo especial denominado *transductor de entrada*. Este transductor utilizado en el experimento es un fotodetector, de los que existen muchos tipos, algunos de los cuales se discutirán en el Capítulo 7. En este ejemplo, el transductor de entrada convierte la fluorescencia del agua tónica en una corriente eléctrica I , proporcional a la intensidad de la radiación. La relación matemática entre la señal eléctrica y la potencia radiante de entrada que alcanza su superficie se denomina función de transferencia del detector.

La corriente del fotodetector pasa a través de una resistencia R , que, de acuerdo a la Ley de Ohm, produce una tensión V que es proporcional a I , la

¹ C. G. Enke; *Anal. Chem.*, 1971, 43, 69A.

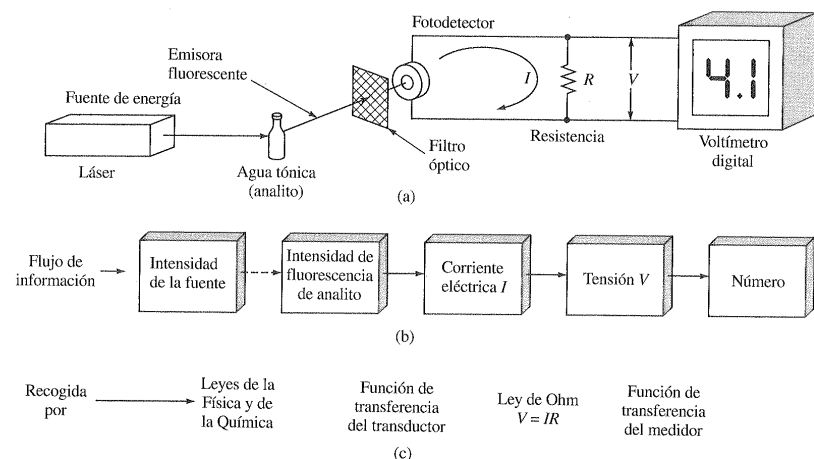


Figura 1-3. Diagrama de bloques de un fluorímetro que muestra (a) un diagrama general del instrumento, (b) una representación esquemática del flujo de información a través de varios dominios de los datos en el instrumento, y (c) leyes que rigen las transformaciones de los dominios de los datos durante el proceso de medida.

cual, a su vez, es proporcional a la intensidad de fluorescencia. Finalmente, un voltímetro digital mide V que da una lectura proporcional a la concentración de quinina en la muestra.

Los voltímetros, los visualizadores alfanuméricos, los motores eléctricos, las pantallas de ordenador y otros muchos dispositivos que sirven para convertir los datos de dominios eléctricos a no eléctricos se denominan *transductores de salida*. El voltímetro digital del fluorímetro de la Figura 1-3a es un transductor de salida complejo que transforma una tensión V en un número en una pantalla de cristal líquido, de manera que pueda ser leído e interpretado por el usuario del instrumento. En los Capítulos 2 al 4 se estudiarán detalladamente los voltímetros digitales, otros circuitos y señales eléctricas

Dominios analógicos

En los *dominios analógicos* la información se codifica como la *magnitud* de una cantidad eléctrica (tensión, intensidad de corriente, carga o potencia). Estas cantidades son continuas en amplitud y tiempo, como se muestra con las señales analógicas típicas de la Figura 1-4. Las magnitudes de las cantidades analógicas se pueden medir de manera continua, o en momentos específicos de tiempo, según dicten las propias necesidades de un experi-

mento concreto o del método instrumental, como se discutirá en el Capítulo 4. A pesar de que los datos que recoge la Figura 1-4 se registran como una función del tiempo, cualquier variable como la longitud de onda, la fuerza del campo magnético o la temperatura pueden ser la variable independiente en determinadas circunstancias. La correlación entre dos señales analógicas que se obtiene de la correspondiente medida de las propiedades físicas o químicas es importante en una gran variedad de técnicas instrumentales, como la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, la espectroscopia en el infrarrojo o el análisis térmico diferencial.

Las señales analógicas son especialmente susceptibles al ruido eléctrico, consecuencia de las interacciones dentro de los circuitos de medida o de otros dispositivos eléctricos próximos a los sistemas de medida. Este ruido indeseable no tiene ninguna relación con la información de interés, de modo que se han desarrollado métodos para minimizar los efectos de esta información no deseada. En el Capítulo 5 se estudian las señales, el ruido y la optimización de la respuesta del instrumento.

Dominios del tiempo

En los dominios del tiempo, la información se almacena como las variaciones de la señal respecto

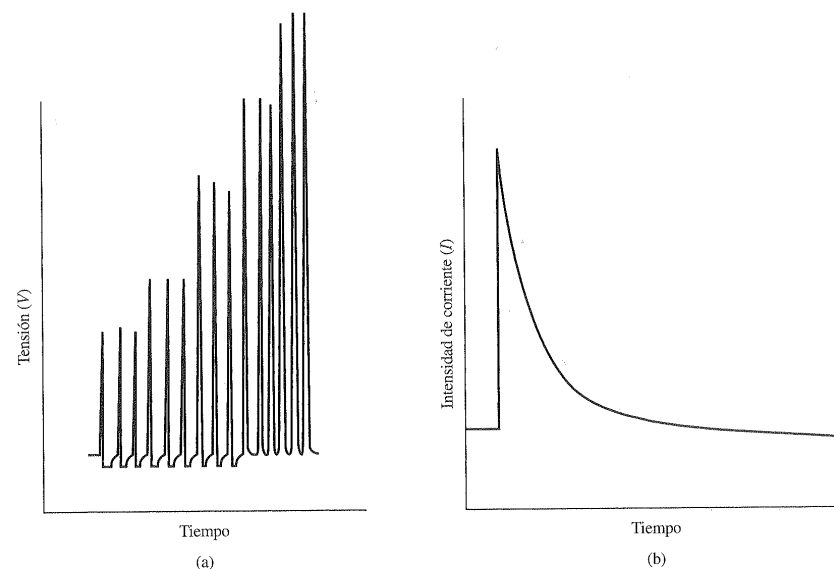


Figura 1-4. Señales analógicas. (a) Respuesta instrumental de un sistema de detección fotométrico en un experimento de análisis por inyección en flujo. Registros de una mezcla de reacción que contiene bolos de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ rojo, el flujo pasa por una fuente de luz monocromática y por un fotodetector produciéndose un cambio en el potencial al cambiar la concentración de la muestra. (b) Respuesta de la intensidad de corriente del tubo fotomultiplicador cuando la luz de la fuente pulsante incide en el fotocátodo del dispositivo.

al tiempo, más que como la amplitud de las señales. La Figura 1-5 muestra tres señales diferentes en el dominio del tiempo representadas como una cantidad analógica respecto al tiempo. Las líneas horizontales discontinuas representan una señal analógica umbral, que es arbitraria, utilizada para decidir si una señal es HI (por encima del umbral) o LO (por debajo del umbral). Las relaciones temporales entre las transiciones de la señal desde HI a LO o de LO a HI contienen la información de interés. En los instrumentos que producen señales periódicas, el número de ciclos de una señal por unidad de tiempo es la *frecuencia*, y el tiempo necesario para cada ciclo es su *período*. Dos ejemplos de sistemas instrumentales que producen información codificada en el dominio de la frecuencia son la espectroscopia Raman y el análisis instrumental por activación neutrónica. En estos métodos, la frecuencia de llegada de fotones al detector se relaciona directamente con la intensidad de la emisión del analito, la cual es proporcional a su concentración.

El tiempo entre transiciones sucesivas de LO a HI se llama *período*, y el tiempo entre una transi-

ción de LO a HI o una de HI a LO se denomina *amplitud del impulso*. Los dispositivos como los convertidores de tensión a frecuencia y los de frecuencia a tensión se pueden utilizar para transformar las señales en el dominio del tiempo a señales en dominios analógicos y viceversa. Éste y otros, como los *convertidores de dominios de los datos* se discutirán en los Capítulos 3 y 4 como parte del estudio de los dispositivos electrónicos y se hará referencia a ellos en otros contextos a lo largo del libro.

Dominios digitales

En el dominio digital, los datos se codifican en un esquema de dos niveles. La información se puede representar observando el estado de una bombilla, un diodo emisor de luz, un conmutador de palanca, o una señal de nivel lógico, por citar algunos ejemplos. La característica común a todos estos dispositivos es que sólo puede estar en una de las dos únicas posiciones posibles. Por ejemplo, las luces y los interruptores sólo pueden estar en ABIERTO o

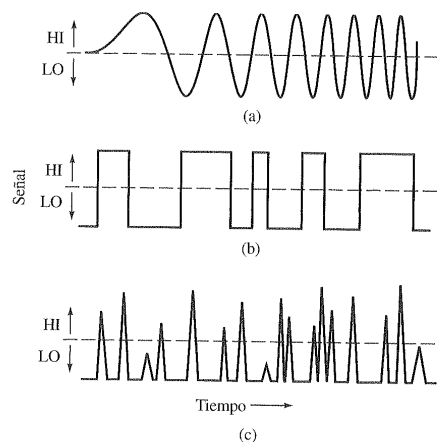


Figura 1-5. Señales en el dominio del tiempo. La línea horizontal de trazos discontinuos representa el umbral de la señal. Cuando la señal se encuentra por encima del umbral es HI, cuando se encuentra por debajo del umbral, la señal es LO.

CERRADO y las señales de nivel lógico sólo pueden ser HI o LO. La definición de lo que es ABIERTO y CERRADO para los interruptores y las luces se comprende bien, pero en el caso de las señales eléctricas, así como en el de las señales de dominio del tiempo, se debe definir un nivel de señal arbitrario que permita distinguir entre HI y LO. Esta definición puede depender de las condiciones de un experimento, o de las características de los dispositivos electrónicos utilizados. Por ejemplo, la señal representada en la Figura 1-5c corresponde a una serie de impulsos que proceden de un detector nuclear. El cometido de la medida consiste en contar los impulsos durante un período de tiempo establecido para obtener una medida de la intensidad de la radiación. La línea discontinua representa un nivel de señal que es lo suficientemente bajo como para asegurar que no se pierden pulsos, y lo suficientemente alto como para evitar las de la señal que no están relacionadas con el fenómeno nuclear estudiado. Si la señal atraviesa el umbral catorce veces, como en el caso de la Figura 1-5c, se tiene la seguridad de que se han producido catorce emisiones nucleares. Después de haber contado las emisiones, los datos se codifican en el dominio digital tomando la forma del número 14. En el Capítulo 4 se estudiarán los modos de obtener señales electrónicas de HI-LO y de codificar la información en el dominio digital.

Como sugiere el mapa de los dominios de los datos de la Figura 1-2, los dominios digitales incluyen dominios eléctricos y no eléctricos. En el ejemplo anterior, las emisiones nucleares se acumulan utilizando un contador electrónico y se visualizan como una lectura digital. Cuando el investigador lee e interpreta el resultado, el número que representa la cantidad medida está, una vez más, en un dominio no eléctrico. Cada porción de datos HI-LO que representa una emisión nuclear es un *bit* de información, que es la unidad fundamental de los dominios digitales. Los bits que se transmiten a través de un canal electrónico o un cable pueden ser contabilizados por un observador, o mediante un dispositivo electrónico que está controlando el canal; la expresión utilizada para estos datos acumulados es la de *cómputo de datos digitales*, que aparece en el mapa de los dominios de los datos de la Figura 1-2. Por ejemplo, la señal de la Figura 1-5a corresponde al número $n = 8$ porque se han producido ocho ciclos completos de la señal. La señal de la Figura 1-5b corresponde a $n = 5$ y la señal de la Figura 1-5c corresponde a $n = 14$. Aunque útil, esta forma de transmitir la información no es muy eficaz.

Una manera más eficaz de codificar la información es utilizando los números binarios para representar los datos numéricos y alfabéticos. Para ver cómo se lleva a cabo este tipo de codificación, considérese las señales de la Figura 1-6. Como antes, el cómputo de datos digitales de la señal de la Figura 1-6a representa el número $n = 5$. Se controla la señal y se cuenta el número de oscilaciones completas. El proceso requiere un período de tiempo que es proporcional al número de ciclos de la señal, o en este caso, a cinco veces la amplitud de un intervalo de tiempo, según se indica en la Figura 1-6. Obsérvese que los intervalos de tiempo se numeran de manera consecutiva empezando por el cero. En un esquema de codificación binaria, como el que se muestra para la señal de la Figura 1-6b, se asigna un valor numérico a cada intervalo de tiempo de manera sucesiva. Por ejemplo, el intervalo de tiempo cero se representa como $2^0 = 1$, el intervalo de tiempo uno se representa como $2^1 = 2$, el intervalo de tiempo dos se representa como $2^2 = 4$, y así sucesivamente, según se observa en la Figura 1-6. Durante cada intervalo de tiempo, sólo hay que determinar si la señal es HI o LO. Si es HI durante cualquier intervalo de tiempo dado, el valor correspondiente se suma al total. Todos los intervalos que son LO contribuyen al total como cero.

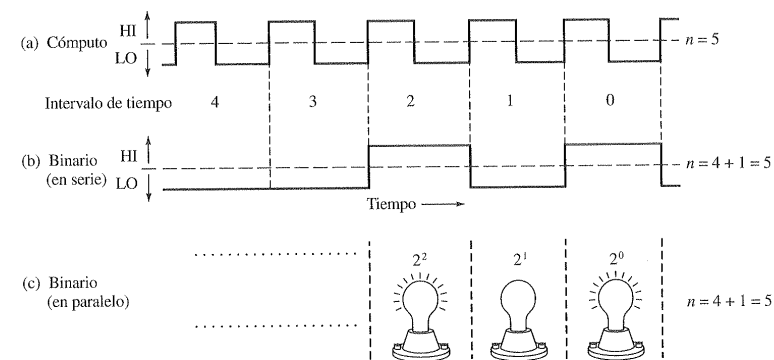


Figura 1-6. Diagrama que ilustra los tres tipos de datos digitales: (a) cómputo de datos en serie (b) datos codificados en sistema binario en serie y (c) datos binarios en paralelo. En los tres casos, el número representado es $n = 5$.

En la Figura 1-6b, la señal es HI sólo en el intervalo 0 y en el intervalo 2, por tanto, el valor total representado es $1 \times 2^0 + 0 \times 2^1 + 1 \times 2^2 = 5$. Por tanto, se ha determinado el número $n = 5$ en el espacio de tan sólo tres intervalos de tiempo. En el ejemplo del cómputo digital de la señal de la Figura 1-6a, hicieron falta cinco intervalos de tiempo para determinar el mismo número. En este ejemplo en concreto, los datos codificados en series binarias son aproximadamente el doble de eficaces que el recuento de datos en serie. Un ejemplo más elocuente puede verse en la medida de $n = 10$ oscilaciones semejantes a la señal de la Figura 1-6a. En los mismos diez intervalos de tiempo, diez bits de información HI-LO en un esquema de codificación en series binarias permiten la representación de los números binarios de 0 a $2^{10} = 1.024$, o 0000000000 a 1111111111. La mejora en la eficacia es $1.024/10$, alrededor de 100 veces. En otras palabras, el esquema de cómputo en serie requiere 1.024 intervalos de tiempo para representar el número 1.024, mientras que el esquema de codificación binaria requiere solamente diez intervalos. Como consecuencia de su eficacia, la mayoría de la información digital es codificada, transferida, procesada y decodificada en sistema binario.

Los datos representados mediante codificación binaria en una línea de transmisión sencilla se denominan *datos codificados en sistema binario en serie* o simplemente *datos en serie*. Un ejemplo corriente de transmisión de datos en serie es el *módem* de los ordenadores, que es un dispositivo para la transmisión de datos entre ordena-

dores por un conductor y tierra a través del teléfono.

En la señal de la Figura 1-6c, se muestra un método aún más eficaz para codificar datos en el dominio digital. En este caso, se utilizan tres bombillas para representar los tres dígitos binarios: $2^0 = 1$; $2^1 = 2$ y $2^2 = 4$. No obstante, también se podrían usar interruptores, cables, diodos emisores de luz o múltiples dispositivos electrónicos para codificar información. En este esquema, ABIERTO = 1 y CERRADO = 0, de manera que el número de la Figura 1-6 se codifica con la primera y la tercera bombilla como CERRADO y la de en medio como ABIERTO, lo cual supone $4 + 0 + 1 = 5$. Este esquema es muy eficaz porque toda la información buscada se presenta simultáneamente, al igual que aparecen todos los dígitos de la pantalla del voltímetro digital de la Figura 1-3a. Los datos presentados de esta manera se llaman *datos digitales en paralelo*. Los datos, dentro de los instrumentos analíticos y de los ordenadores, se transmiten mediante transmisión de datos en paralelo. Dado que la distancia entre los aparatos que transmiten y los que reciben es relativamente corta, resulta económico y eficaz utilizar la transferencia de información en paralelo. Esta circunstancia contrasta con la situación en la que los datos se deben transmitir a largas distancias entre los instrumentos, o entre los ordenadores. En estos casos, la comunicación se realiza utilizando módems u otros sistemas de transmisión de datos en serie más sofisticados y rápidos. En el Capítulo 4 se estudian con más detalle estos conceptos.

1C-4. Detectores, transductores y sensores

Los términos *detector*, *transductor* y *sensor* se utilizan, con frecuencia, como sinónimos, pero tienen un significado con matices diferentes. El término más general de los tres, *detector*, se refiere a un dispositivo mecánico, eléctrico o químico que identifica, registra o indica un cambio en alguna de las variables de su entorno, tal como la presión, la temperatura, la carga eléctrica, la radiación electromagnética, la radiación nuclear, las partículas o las moléculas. Este término se ha convertido en un comodín, hasta el punto de que, a menudo, se denominan *detectores* a instrumentos enteros. En el contexto del análisis instrumental, se debería utilizar el término *detector* con el sentido general con el que lo acabamos de definir, y se debería utilizar *sistemas de detección* para referirse al conjunto completo de dispositivos que indican o registran cantidades físicas o químicas.

Un ejemplo es el detector de UV (ultravioleta) utilizado, a menudo, para indicar o registrar la presencia de los analitos eluidos en cromatografía de líquidos.

El término *transductor* se refiere, de manera específica, a los dispositivos que convierten la información en dominios no eléctricos a dominios eléctricos y viceversa. Algunos ejemplos de transductores son los fotodiodos, fotomultiplicadores y otros fotodetectores electrónicos que producen corrientes o potenciales proporcionales a la potencia radiante de la radiación electromagnética que incide en sus superficies. Otros ejemplos son los termistores, los medidores de deformación y los transductores magnéticos de efecto Hall. Como se consideró anteriormente, la relación matemática entre la salida eléctrica y la entrada de la potencia radiante, temperatura, tensión o fuerza del campo magnético se denomina *función de transferencia* del transductor.

El término *sensor* también ha sido bastante ampliado, pero en este texto se reserva dicho término para el tipo de dispositivos analíticos que son capaces de controlar determinadas especies químicas de manera continua y reversible. Existe un gran número de ejemplos de sensores en este libro, tales como el electrodo de vidrio y otros electrodos selectivos de iones, que se tratan en el Capítulo 23; el electrodo de oxígeno de Clark, que se estudia en el Capítulo 25; y los optrodos, o los sensores de fibra óptica, que aparecen en el Capítulo 7. Los sensores constan de un transductor que está acoplado a una

fase de reconocimiento químicamente selectiva. Así, por ejemplo, los *optrodos* constan de un fotodetector acoplado a una fibra óptica que está recubierta en su extremo opuesto al transductor con una sustancia que responde específicamente a una propiedad física o química concreta del analito.

Un sensor especialmente interesante e instructivo es la *microbalanza de cristal de cuarzo* o QCM. Este dispositivo se basa en las propiedades *piezoeléctricas* del cuarzo. Cuando el cuarzo se deforma mecánicamente, se genera un potencial eléctrico a lo largo de su superficie. Además, cuando se aplica un potencial a través de las caras del cristal de cuarzo, éste se deforma. Un cristal conectado a un circuito eléctrico apropiado oscila con una frecuencia que es característica de la masa y de la forma del cristal y que es extraordinariamente constante, lo cual viene determinado porque la masa del cristal es constante. Esta propiedad de algunos materiales cristalinos se conoce como *efecto piezoeléctrico*, y es el fundamento de la microbalanza de cristal de cuarzo. Asimismo, la frecuencia característica constante del cristal de cuarzo es el fundamento de los relojes modernos de alta precisión, de las bases de tiempos, de contadores, de avisadores y medidores de frecuencia, los cuales han dado lugar a numerosos sistemas instrumentales analíticos, muy exactos y precisos.

Si un cristal de cuarzo se recubre con un polímero que absorbe de manera selectiva ciertas moléculas, la masa del cristal aumenta cuando las moléculas están presentes, y por tanto disminuye la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. Cuando las moléculas se desorben de la superficie, el cristal recupera su frecuencia original. La relación entre el cambio de la frecuencia del cristal ΔF y el cambio en la masa del cristal ΔM viene dado por

$$\Delta F = \frac{CF^2\Delta M}{A}$$

donde M es la masa del cristal y A es el área de la superficie, F es la frecuencia de oscilación del cristal y C es una constante de proporcionalidad. La ecuación anterior indica que es posible medir cambios muy pequeños en la masa del cristal si la frecuencia del mismo se puede medir con mucha precisión. De aquí se deduce que es posible medir de forma bastante fácil cambios de frecuencia de una por cada 10^7 partes con una instrumentación barata. El límite de detección de un sensor piezoeléctri-

co de este tipo es de alrededor de 1 pg o 10^{-12} g . Estos sensores se han utilizado para detectar gran cantidad de analitos en fase gaseosa incluyendo el formaldehído, el ácido clorhídrico, el ácido sulfhídrico y el benceno. También se ha propuesto su uso como sensores para agentes utilizados en la guerra química como el gas mostaza o el fosgeno.

Los sensores de masa piezoeléctricos constituyen un buen ejemplo de un transductor que convierte una propiedad del analito, en este caso la masa, en un cambio de una cantidad eléctrica, la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. Este ejemplo ilustra también la diferencia entre un transductor y un sensor. En la microbalanza de cristal de cuarzo, el transductor es el cristal de cuarzo y el recubrimiento polimérico es la segunda fase selectiva. La combinación del transductor y de la fase selectiva constituye el sensor.

1C-5. Dispositivos de lectura

Un dispositivo de lectura es un transductor que convierte la información que procede de un dominio eléctrico a otro que sea comprensible para el observador. Generalmente la señal transformada tiene la forma de la señal de salida alfanumérica o gráfica en un tubo de rayos catódicos, de una serie de números en un visualizador digital, de la posición de una aguja en una escala métrica o, en ocasiones, de impresiones en una placa fotográfica o de un trazo en un papel de registro. En algunos casos, el dispositivo de lectura se puede preparar para que proporcione directamente la concentración del analito.

1C-6. Microprocesadores y ordenadores en los instrumentos

La mayoría de los instrumentos analíticos modernos disponen, o están acoplados, a uno o más dispositivos electrónicos sofisticados y a convertidores de dominios de los datos, como los amplificadores operacionales, los circuitos integrados, los convertidores analógico-digitales y digital-analógicos, los contadores, los microprocesadores y ordenadores. Para apreciar la capacidad y las limitaciones de estos instrumentos, es necesario que el investigador tenga, al menos, un conocimiento cualitativo del funcionamiento y de las posibilidades de estos dispositivos. Los Capítulos 3 y 4 aportan un breve tratamiento de estos importantes aspectos.

1D. SELECCIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

La segunda columna de la Tabla 1-1 pone de manifiesto que el químico actual dispone de una enorme serie de herramientas para realizar los análisis, tantas que, de hecho, la elección resulta, a menudo, difícil. En este apartado se estudia cómo se realiza dicha elección.

1D-1. Definición del problema

Para poder seleccionar correctamente un método analítico, es esencial definir con claridad la naturaleza del problema analítico, y esta definición requiere contestar a las siguientes preguntas:

1. ¿Qué exactitud se requiere?
2. ¿De cuánta muestra se dispone?
3. ¿En qué intervalo de concentraciones está el analito?
4. ¿Qué componentes de la muestra interfieren?
5. ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra?
6. ¿Cuántas muestras hay que analizar?

Es de vital importancia la respuesta a la primera pregunta, ya que determina el tiempo y el esmero que requerirá el análisis. Las respuestas a la segunda y tercera determinan lo sensible que debe ser el método y al intervalo de concentraciones al que debe adaptarse. La respuesta a la cuarta pregunta determina qué selectividad se requiere. Es importante la respuesta a la quinta pregunta porque algunos de los métodos analíticos de la Tabla 1-1 sirven para disoluciones de analito (normalmente acuosas). Otros se aplican con mayor facilidad a muestras gaseosas, mientras que otros métodos son más adecuados para el análisis directo de sólidos.

Una consideración importante desde un punto de vista económico es el número de muestras que hay que analizar (pregunta sexta). Si es elevado, se puede invertir más tiempo y dinero en la instrumentación, en el desarrollo del método y en la calibración. Además, si el número fuera muy elevado, debería elegirse un método que precisara del mínimo tiempo de dedicación del operador a cada muestra. Por otro lado, si sólo se han de analizar pocas muestras, la elección adecuada suele ser la de un método más sencillo, aunque

sea más largo y que requiera poco o ningún tratamiento previo.

Teniendo en cuenta las respuestas a las seis cuestiones anteriores, se puede escoger un método, siempre que se conozcan las características del funcionamiento de los distintos métodos instrumentales indicados en la Tabla 1-1.

1D-2. Características de funcionamiento de los instrumentos; parámetros de calidad

En la Tabla 1-3 se enumeran los criterios cuantitativos de funcionamiento de los instrumentos, criterios que se pueden utilizar para decidir si un determinado método instrumental es o no adecuado para resolver un problema analítico. Estas características se expresan en términos numéricos y se denominan *parámetros de calidad*. Para un problema analítico dado, los *parámetros de calidad* permiten reducir la elección de los instrumentos a tan sólo unos pocos y entonces la selección entre ellos ya se hace con los criterios cualitativos de funcionamiento señalados en la Tabla 1-4.

En este apartado se definen los seis parámetros de calidad indicados en la Tabla 1-3. Estos parámetros se usarán a lo largo del texto al explicar los distintos instrumentos y métodos instrumentales

TABLA 1-3. Criterios numéricos para seleccionar métodos analíticos

Criterio	Parámetro de calidad
1. Precisión	Desviación estándar absoluta, desviación estándar relativa, coeficiente de variación, varianza
2. Sesgo	Error absoluto sistemático, error relativo sistemático
3. Sensibilidad	Sensibilidad de calibración, sensibilidad analítica
4. Límite de detección	Blanco más tres veces la desviación estándar del blanco
5. Intervalo de concentración	Concentración entre el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de linealidad (LOL)
6. Selectividad	Coeficiente de selectividad

TABLA 1-4. Otras características a tener en cuenta en la elección del método

1. Velocidad
2. Facilidad y comodidad
3. Habilidad del operador
4. Coste y disponibilidad del equipo
5. Coste por muestra

Precisión

Tal como se indica en la Apartado a1A, del Apéndice 1, la precisión de los datos analíticos se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión indica la medida del error aleatorio, o indeterminado, de un análisis. Los parámetros de calidad de la precisión son la *desviación estándar absoluta*, la *desviación estándar relativa*, el *coeficiente de variación* y la *varianza*. Estos términos se definen en la Tabla 1-5.

TABLA 1-5. Parámetros de calidad para la precisión de los métodos analíticos

Términos	Definición*
Desviación estándar absoluta, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Desviación estándar relativa (RSD)	$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$
Desviación estándar de la media, s_m	$s_m = s/\sqrt{N}$
Coeficiente de variación, CV	$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%$
Varianza	s^2

* x_i = valor numérico de la i ésima medida.

$$\bar{x} = \text{media de } N \text{ medidas} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Sesgo

Como se indica en el Apartado a1A-2, del Apéndice 1, el sesgo mide el error sistemático, o determinado, de un método analítico. El sesgo se define mediante la ecuación

$$\text{sesgo} = \mu - x_r \quad (1-1)$$

donde μ es la media de la población de la concentración de un analito en una muestra cuya concentración verdadera es x_r . Para determinar la exactitud hay que analizar uno o varios materiales de referencia cuya concentración de analito es conocida. Las fuentes de dichos materiales se dan en las referencias 3 y 4 del Apartado a1A-2 del Apéndice 1. Sin embargo, los resultados de dichos análisis también tendrán tanto errores aleatorios como errores sistemáticos, pero si se realiza un número suficiente de determinaciones, se puede determinar el valor de la media, para un nivel de confianza dado. Como se muestra en la Apartado a1B-2, del Apéndice 1, se puede suponer que la media de 20 o 30 análisis replicados es una buena estimación de la media de la población μ en la Ecuación 1-1. Cualquier diferencia entre esta media y la concentración del analito indicada en el material de referencia se puede atribuir al sesgo. Si no es posible realizar 20 replicados del análisis de un patrón, la presencia o ausencia del sesgo puede evaluarse como se señala en el Ejemplo al-7 del Apéndice 1.

En general, al desarrollar un método analítico, todos los esfuerzos se dirigen hacia la identificación de la causas del sesgo y a su eliminación o corrección mediante el uso de blancos y el calibrado del instrumento.

Sensibilidad

En general se acepta que la sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibrado y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. Entre dos métodos que tengan igual precisión, será más sensible aquel cuya curva de calibrado tenga mayor pendiente. Un corolario a esta afirmación es que si dos métodos tienen curvas de calibrado con igual pendiente, será más sensible aquel que presente la mejor precisión.

La definición cuantitativa de sensibilidad, aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es la de sensibilidad de calibrado, que se define como la pendiente de la curva de calibrado a la concentración objeto de estudio. La mayoría de las curvas de calibrado que se usan en química analítica son lineales y se pueden representar mediante la ecuación

$$S = mc + S_{bl} \quad (1-2)$$

en la que S es la señal medida, c es la concentración del analito, S_{bl} es la señal instrumental de un blanco y m es la pendiente de la línea recta. El valor de S_{bl} será la intersección de la recta con el eje y . En dichas curvas, la sensibilidad de calibrado es independiente de la concentración c y es igual a m . La sensibilidad de calibrado como parámetro de calidad tiene el inconveniente de no tener en cuenta la precisión de las medidas individuales.

Mandel y Stiehler² consideraron la necesidad de incluir la precisión en un tratamiento matemático coherente para la sensibilidad y proponen la siguiente definición para la *sensibilidad analítica*, γ

$$\gamma = m/s_s \quad (1-3)$$

Aquí, m es de nuevo la pendiente de la curva de calibrado y s_s es la desviación estándar de las medidas.

La sensibilidad analítica tiene la ventaja de ser relativamente insensible a los factores de amplificación. Por ejemplo, al aumentar la ganancia de un instrumento por un factor de cinco, el valor de m se incrementará en cinco veces. Sin embargo, este aumento vendrá acompañado, en general, del correspondiente aumento en s_s , y por tanto la sensibilidad analítica se mantendrá prácticamente constante. La segunda ventaja de la sensibilidad analítica radica en su independencia de las unidades de medida de S .

Una desventaja de la sensibilidad analítica es que generalmente depende de la concentración, ya que s_s puede variar con ella.

Límite de detección

La definición cualitativa más aceptada para el límite de detección es la mínima concentración o la mí-

² J. Mandel y R. D. Stiehler, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **1964**, A53, 155.

nima masa de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Por tanto, a no ser que la señal analítica sea mayor que la del blanco, en un múltiplo k de la variación del blanco debida a errores aleatorios, no será posible detectar con certeza esta señal. Así, al aproximarse al límite de detección, la señal analítica y su desviación estándar se aproximan a la señal del blanco S_{bl} y a su desviación estándar s_{bl} . Por tanto la mínima señal analítica distinguible S_m se considera que es igual a la suma de la señal media del blanco \bar{S}_{bl} más un múltiplo k de la desviación estándar del mismo. Esto es,

$$S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl} \quad (1-4)$$

Experimentalmente, S_m se puede determinar realizando 20 o 30 medidas del blanco, preferiblemente durante un amplio período de tiempo. A continuación, los datos se tratan estadísticamente para obtener \bar{S}_{bl} y s_{bl} . Finalmente, la pendiente de la Ecuación 1-2 y S_m se utilizan para calcular c_m que se define como límite de detección, y cuya ecuación es:

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (1-5)$$

Como ha indicado Ingle³, para determinar el valor de k en la Ecuación 1-4 se han usado numerosas alternativas, relacionadas correcta o incorrectamente con los estadísticos t y z (Apartado a1B-2, Apéndice 1). Kaiser⁴ argumenta que un valor razonable para la constante es $k = 3$. Considera que es incorrecto suponer una distribución estrictamente normal de los resultados a partir de las medidas del blanco, y que cuando $k = 3$, el nivel de confianza de la detección será de un 95 por 100 en la mayoría de los casos. Asimismo considera poco ventajoso usar un valor mayor de k y por tanto un mayor nivel de confianza. Long y Winefordner⁵, en un estudio sobre límites de detección, también recomiendan la utilización de $k = 3$.

³ J. D. Ingle Jr., *J. Chem. Educ.*, **1970**, 42, 100.

⁴ H. Kaiser, *Anal. Chem.*, **1987**, 42, 53A.

⁵ G. L. Long y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 712A.

EJEMPLO 1-1

Los datos obtenidos en la calibración para determinar plomo a partir de su espectro de emisión de llama se analizaron por mínimos cuadrados y la ecuación obtenida fue

$$S = 1,12 c_{Pb} + 0,312$$

siendo c_{Pb} la concentración de plomo en partes por millón y S la señal de la intensidad relativa de la línea de emisión del plomo. Se obtuvieron los siguientes resultados en los replicados:

Conc. Pb en ppm	N.º de replicados	Valor medio de S	s
10,0	10	11,62	0,15
1,00	10	1,12	0,025
0,000	24	0,0296	0,0082

Calcular (a) la sensibilidad de calibrado, (b) la sensibilidad analítica para 1 ppm y para 10 ppm de Pb y (c) el límite de detección.

- (a) Por definición, la sensibilidad de calibrado m es la pendiente de la recta. Por tanto, $m = 1,12$.
 (b) Para 10 ppm de Pb, $\gamma = m/s_s = 1,12/0,15 = 7,5$.
 Para 1 ppm de Pb, $\gamma = 1,12/0,025 = 45$.
 (c) Aplicando la Ecuación 1-4,

$$S_m = 0,0296 + 3 \times 0,0082 = 0,054$$

Sustituyendo en la Ecuación 1-5 resulta

$$c_m = \frac{0,054 - 0,0296}{1,12} = 0,022 \text{ ppm de Pb.}$$

Intervalo lineal

La Figura 1-7 ilustra la definición del *intervalo lineal* de un método analítico, que va desde la concentración más pequeña a la que se puede realizar en medidas cuantitativas (límite de cuantificación, LOQ) hasta la concentración a la que la curva de calibrado se desvía de la linealidad (límite de linealidad, LOL). Para las medidas cuantitativas se toma como límite inferior, en general, la que corresponde a diez veces la desviación estándar de las medidas repetidas en un blanco o $10s_{bl}$. En este punto, la des-

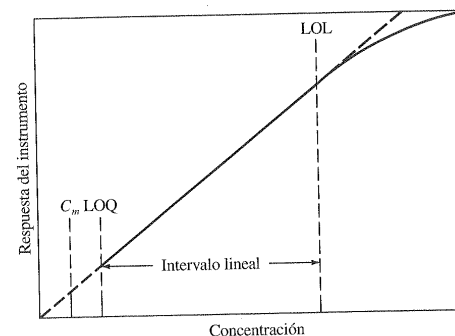


Figura 1-7. Intervalo lineal de un método analítico. LOQ = límite de cuantificación; LOL = límite de linealidad.

viación estándar relativa es del orden de un 30 por 100 y disminuye con rapidez cuando las concentraciones aumentan. En el límite de detección, la desviación estándar relativa es del 100 por 100.

Para que un método analítico sea útil, debe tener un intervalo lineal de, al menos, dos órdenes de magnitud. Algunos métodos tienen un intervalo de concentración aplicable de cinco a seis órdenes de magnitud.

Selectividad

La selectividad de un método analítico indica el grado de ausencia de interferencias con otras especies que contiene la matriz de la muestra. Desafortunadamente, ningún método analítico está totalmente libre de esas interferencias y, con frecuencia, hay que realizar diversas etapas para minimizar sus efectos.

Considérese, por ejemplo, una muestra que contiene un analito A así como dos especies potencialmente interferentes B y C. Si c_A , c_B y c_C son las concentraciones de las tres especies, y m_A , m_B y m_C corresponden a su sensibilidad de calibrado, la señal total del instrumento vendrá dada por una versión modificada de la Ecuación 1-3, esto es

$$S = m_A c_A + m_B c_B + m_C c_C + S_{bl} \quad (1-6)$$

Se define ahora el coeficiente de selectividad de B respecto a A como

$$k_{B,A} = m_B/m_A \quad (1-7)$$

El coeficiente de selectividad indica, por tanto, la respuesta relativa del método para la especie B cuando se compara con A. Un coeficiente similar para C con respecto a A será

$$k_{C,A} = m_C/m_A \quad (1-8)$$

La sustitución de estas relaciones en la Ecuación 1-4 conduce a

$$S = m_A(c_A + k_{B,A}c_B + k_{C,A}c_C) + S_{bl} \quad (1-9)$$

Los coeficientes de selectividad pueden variar desde cero (no hay interferencia) hasta valores bastante superiores a uno. Hay que tener en cuenta que un coeficiente es negativo cuando la interferencia causa una reducción en la intensidad de la señal del analito. Por ejemplo, si la presencia de un interferente B causa una reducción de S en la Ecuación 1-7, m_B tendrá signo negativo, al igual que $k_{A,B}$.

Los coeficientes de selectividad son parámetros de calidad útiles para informar sobre la selectividad de los métodos analíticos. Lamentablemente no se usan mucho excepto para caracterizar el funcionamiento de los electrodos selectivos de iones (Capítulo 23). El Ejemplo 1-2 ilustra el uso de los coeficientes de selectividad cuando se dispone de ellos.

EJEMPLO 1-2

El coeficiente de selectividad para un electrodo selectivo de iones de K^+ con respecto a Na^+ es de 0,052. Calcular el error relativo en la determinación de K^+ de una disolución que tiene una concentración $3,00 \times 10^{-3}$ M de K^+ si la concentración de Na^+ es (a) $2,00 \times 10^{-2}$ M; (b) $2,00 \times 10^{-3}$ M; (c) $2,00 \times 10^{-4}$ M. Suponer que S_{bl} para una serie de blancos es aproximadamente cero.

- (a) Sustituyendo en la Ecuación 1-9 resulta

$$S = m_{K^+}(c_{K^+} + k_{Na^+,K^+}c_{Na^+}) + 0$$

$$S/m_{K^+} = 3,00 \times 10^{-3} + 0,052 \times 2,00 \times 10^{-2} = 4,04 \times 10^{-3}$$

Si no hubiera Na^+

$$S/m_{K^+} = 3,00 \times 10^{-3}$$

El error relativo en c_{K^+} será idéntico al error relativo en S/m_{K^+} (véase Apartado a1B-5, Apéndice 1). En consecuencia,

$$E_{\text{rel}} = \frac{4,04 \times 10^{-3} - 3,00 \times 10^{-3}}{3,00 \times 10^{-3}} \times 100\% = 35\%$$

Operando de la misma forma se obtiene

- (b) $E_{\text{rel}} = 3,5\%$
(c) $E_{\text{rel}} = 0,35\%$

1E. CALIBRACIÓN DE LOS MÉTODOS INSTRUMENTALES

Todos los métodos instrumentales, excepto dos, requieren una calibración, proceso que relaciona la señal analítica medida con la concentración del analito⁶. Los tres métodos más frecuentemente utilizados para la calibración son: la realización y el uso de una curva de calibrado, el método de la adición estándar y el método del patrón interno.

1E-1. Curvas de calibrado

Para realizar el método de la curva de calibrado se introducen en el instrumento varios patrones que contienen concentraciones exactamente conocidas del analito y se registra la señal instrumental. Normalmente esta señal se corrige con la correspondiente señal obtenida con el blanco. En condiciones ideales el blanco contiene todos los componentes de la muestra original excepto el analito. Los datos obtenidos se representan para obtener una gráfica de la señal corregida del instrumento frente a la concentración de analito.

La Figura 1-8 muestra una *curva de calibrado* característica (también denominada *curva patrón* o *curva analítica*). A menudo se obtienen representaciones gráficas como ésta que son lineales en un amplio intervalo de concentración (*intervalo útil*) lo cual es deseable, ya que están menos sujetas a error que las curvas no lineales. Sin embargo, no es raro encontrar representaciones gráficas no lineales, las cua-

⁶ Las dos excepciones son, el método gravimétrico y el coulombimétrico. En ambos casos, la relación entre la cantidad medida y la concentración de analito se puede determinar a partir de las constantes físicas conocidas con exactitud.

les requieren un elevado número de datos de calibrado para establecer con precisión la relación entre la respuesta del instrumento y la concentración. Se obtiene la ecuación de la curva de calibrado por el método de mínimos cuadrados (Apéndice a1C), que permite calcular directamente la concentración de las muestras.

El éxito del método de la curva de calibrado depende, en gran medida, de la exactitud que tengan la concentración de los patrones y de lo que se parezca la matriz⁷ de los patrones a la de las muestras que se analizan. Lamentablemente reproducir la matriz de muestras complejas suele ser difícil o imposible y sus efectos dan lugar a errores por interferencias. Para minimizarlas, a menudo, es necesario separar el analito del *interferente* antes de medir la señal del instrumento.

1E-2. Método de la adición estándar

El método de la adición estándar es especialmente útil para analizar muestras complejas en las que la probabilidad de que se produzcan efectos debidos a la matriz es considerable. Este método puede aplicarse de diferentes formas⁸. Una de las más habituales implica la adición de diferentes volúmenes de una disolución patrón a varias alícuotas de la muestra del mismo tamaño. Este proceso se conoce como *adición de muestra (spiking)*. Después, cada disolución se diluye a un volumen fijo antes de efectuar la medida. Hay que tener en cuenta que cuando la cantidad de muestra es limitada, las adiciones estándar se pueden llevar a cabo por adiciones sucesivas de volúmenes del patrón a un único volumen del problema exactamente medido. Las medidas, se van haciendo en la muestra original y después de cada adición del patrón en la muestra. En la mayoría de las versiones del método de la adición estándar, la matriz de la muestra es casi idéntica después de cada adición y la única diferencia es la concentración de analito, o la concentración de reactivo en el caso de que se añada un exceso de un reactivo analítico. Como los patrones se preparan en alícuotas de la muestra, todos los demás componentes de la mezcla de la reacción serán iguales.

⁷ El término *matriz* se refiere al conjunto de los distintos componentes que constituyen una muestra analítica. La matriz incluye, además del analito, todos los demás componentes de la muestra, a los que, a veces, se les llama *concomitantes*.

⁸ Véase M. Bader, *J. Chem. Educ.*, 1980, 57, 703.

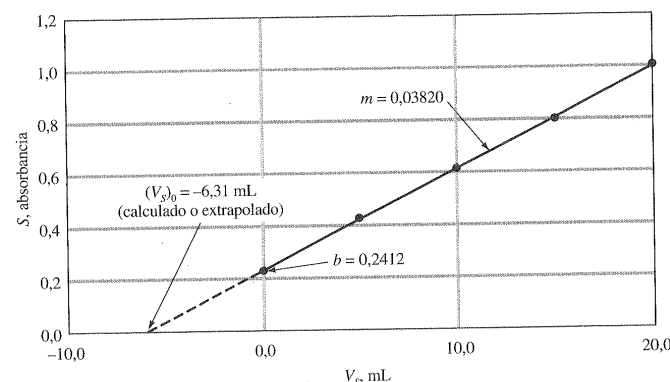


Figura 1-8. Representación gráfica de la recta de calibrado en un método de adición estándar. La concentración de la disolución problema se puede calcular a partir de la pendiente m y de la intersección b , también se puede determinar por extrapolación como se indica en el texto.

En este método varias alícuotas idénticas V_x de la disolución problema con una concentración c_x se transfieren a matraces aforados de volumen V_r . A cada uno de ellos, se le añade un volumen variable (V_s , mL) de una disolución patrón del analito que tiene una concentración conocida c_s . Se añaden entonces los reactivos adecuados y cada disolución se diluye hasta un volumen determinado. Se realizan las medidas instrumentales en cada una de esas disoluciones dando una señal S en el instrumento. Si la respuesta del instrumento es proporcional a la concentración, como debe ser para que el método de la adición estándar sea aplicable, se puede escribir que:

$$S = \frac{kV_s c_s}{V_r} + \frac{kV_x c_x}{V_r} \quad (1-10)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La representación de S , en función de V_s , es una línea recta de la forma

$$S = mV_s + b$$

donde la pendiente m y la ordenada en el origen b vienen dadas por

$$m = \frac{kc_s}{V_r}$$

y

$$b = \frac{kV_x c_x}{V_r}$$

Tal como se ha representado en la Figura 1-8.

Para determinar m y b puede utilizarse un tratamiento por mínimos cuadrados (Apartado a1C, Apéndice 1); c_x se puede obtener a partir de la relación entre estas dos cantidades y los valores conocidos de c_s , V_x y V_s . Así,

$$\frac{b}{m} = \frac{kV_x c_x / V_r}{kc_s / V_r} = \frac{V_x c_x}{c_s}$$

o

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x} \quad (1-11)$$

Se puede obtener el valor de la desviación estándar en c_x , suponiendo que las incertidumbres en c_s , V_s y V_r son despreciables con respecto a las de m y b . Entonces, la varianza relativa del resultado (s_c/c_x)² se toma como la suma de las varianzas relativas de m y b . Esto es,

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

donde s_m es la desviación estándar de la pendiente y s_b es la desviación estándar de la ordenada en el origen. La raíz cuadrada de esta ecuación da:

$$s_c = c_x \sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \quad (1-12)$$

También se puede dibujar manualmente una gráfica de los datos, y la parte recta de la misma se extrapola hasta el origen como se muestra en la línea de puntos de la Figura 1-8. La diferencia entre el volumen añadido de patrón en el origen (cero) y el valor del volumen en el punto de intersección de la línea recta con el eje de las x ($V_x)_0$, es el volumen de patrón que equivale a la cantidad de analito en la muestra.

Además, la intersección con el eje de las x corresponde a la señal cero del instrumento, así que se puede considerar:

$$S = \frac{kV_x c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t} = 0 \quad (1-13)$$

Resolviendo esta Ecuación 1-13 para c_x , se obtiene:

$$c_x = -\frac{(V_x)_0 c_s}{V_x}$$

EJEMPLO 1-3

Se pipeteán varias alícuotas de 10 mL de una muestra de un agua mineral en matraces aforados de 50,00 mL. A cada uno se adicionan exactamente 0,00; 5,00; 10,00; 15,00 y 20,00 mL de una disolución patrón que contiene 11,1 ppm de Fe^{3+} seguido de un exceso de ion tiocianato para dar el complejo rojo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ y se enrasan hasta 50,00 mL. Las señales del fotómetro para las cinco disoluciones fueron 0,240; 0,437; 0,621; 0,809 y 1,009, respectivamente (a) ¿Qué concentración de Fe^{3+} hay en la muestra de agua? (b) Calcular la desviación estándar de la pendiente, de la ordenada en el origen y de la concentración de Fe^{3+} .

(a) En este problema, $c_s = 11,1$ ppm, $V_x = 10,00$ mL y $V_t = 50,00$ mL. La representación de los datos, que aparece en la Figura 1-8, demuestra que existe una relación lineal entre la respuesta del instrumento y la concentración de hierro.

Para obtener la ecuación de la recta de la Figura 1-8 ($S = mV_x + b$), se sigue el procedimiento del Ejemplo a1-12 del Apéndice 1. Los resultados son $m = 0,03820$ y $b = 0,2412$, y por tanto

$$S = 0,03820 V_x + 0,2412$$

Sustituyendo en la Ecuación 1-11 se obtiene

$$c_x = \frac{0,2412 \times 11,1}{0,03820 \times 10,00} = 7,01 \text{ ppm de } \text{Fe}^{3+}$$

Este valor se puede determinar por extrapolación en la gráfica como también se aprecia en la figura. El valor extrapolado representa el volumen de reactivo que corresponde a una señal en el instrumento y que en este caso es de -6,31 mL. La concentración desconocida de analito en la disolución original se puede calcular como sigue:

$$c_x = -\frac{(V_x)_0 c_s}{V_x} = \frac{6,31 \text{ mL} \times 11,1 \text{ ppm}}{10,00 \text{ mL}} = 7,01 \text{ ppm } \text{Fe}^{3+}$$

(b) Las Ecuaciones a1-35 y a1-36 dan la desviación estándar de la ordenada en el origen y de la pendiente. Que son, $s_b = 3,8 \times 10^{-3}$ y $s_m = 3,1 \times 10^{-4}$.

Sustituyendo en la Ecuación 1-12 se obtiene

$$s_c = 7,01 \sqrt{\left(\frac{3,82 \times 10^{-3}}{0,2412}\right)^2 + \left(\frac{3,07 \times 10^{-4}}{0,0382}\right)^2} = 0,12 \text{ ppm } \text{Fe}^{3+}$$

Con el objeto de ahorrar tiempo o muestra, es posible realizar el método de la adición estándar utilizando solamente dos volúmenes de muestra, y en este caso se hará una única adición, de V_x mL del patrón a una de las dos muestras y entonces:

$$S_1 = \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

$$S_2 = \frac{kV_x c_x}{V_t} + \frac{kV_x c_s}{V_t}$$

donde S_1 y S_2 son las señales analíticas de la muestra diluida y de la muestra diluida más patrón añadido,

respectivamente. Dividiendo la segunda ecuación por la primera, después de reordenar se obtiene

$$c_x = \frac{S_1 c_s V_s}{(S_2 - S_1) V_x}$$

1E-3. Método del patrón interno

En un análisis, un *patrón interno* es una sustancia que se añade a todas las muestras, blancos y patrones de calibrado en una cantidad fija. También puede ser un componente mayoritario de las muestras y los patrones pero que está en una concentración lo suficientemente elevada como para que se pueda considerar que es la misma en todos los casos. En este caso el calibrado es una representación gráfica del cociente entre la señal del analito y la señal del patrón interno en función de la concentración de analito de los patrones. En las muestras, este cociente se utiliza para determinar la concentración de analito a partir de la curva de calibrado.

Si se elige y se usa adecuadamente un patrón interno, se pueden compensar algunos errores aleatorios o sistemáticos. Así, si las señales del analito y del patrón interno tienen una respuesta proporcional al error aleatorio instrumental y a las fluctuaciones del método, la relación entre dichas señales es independiente de dichas fluctuaciones. Si ambas señales se modifican de la misma forma por el efecto de la matriz, también se compensan en ambas dichos efectos. Cuando el patrón interno es el componente mayoritario de las muestras y de los patrones, también puede suceder que se compensen los errores que se producen en la preparación de la muestra, disolución y filtrado.

1F. CUESTIONES Y PROBLEMAS

- 1-1. ¿Qué es un transductor en un instrumento analítico?
- 1-2. ¿En qué consiste el procesador de señales de un instrumento para medir visualmente el color de una disolución?
- 1-3. ¿Cuál es el detector en un espectrógrafo en el que las líneas espectrales se registran fotográficamente?
- 1-4. ¿Cuál es el transductor en un detector de humo?

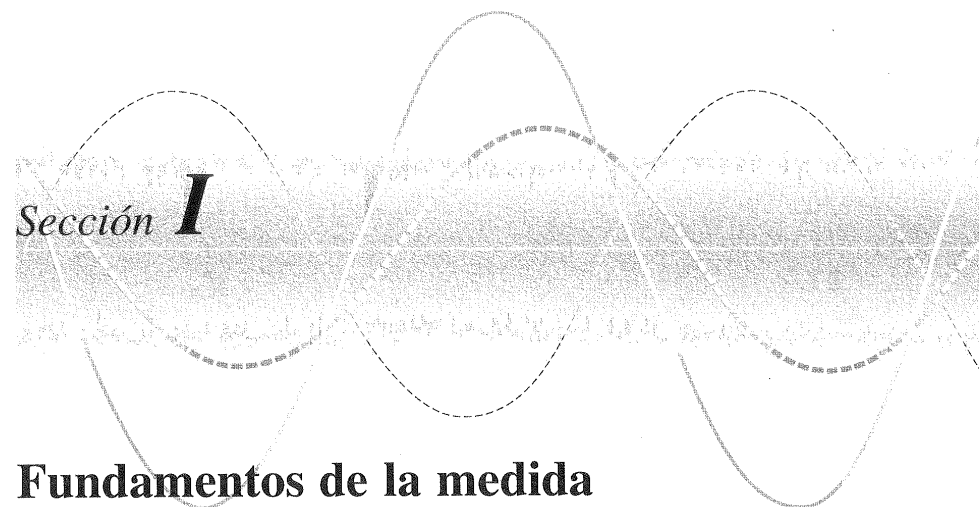
La mayor dificultad para aplicar el método del patrón interno es encontrar la sustancia adecuada que sirva a estos efectos, así como para incorporarla a las muestras y a los patrones de forma reproducible. El patrón interno deberá dar una señal similar a la del analito en la mayoría de los casos pero lo suficientemente diferente como para que ambas señales sean claramente diferenciables por el instrumento. Se debe asegurar la ausencia de patrón interno en la matriz de la muestra de tal forma que la única procedencia del patrón sea la cantidad añadida. Por ejemplo, el litio es un patrón interno adecuado para las determinaciones de sodio o potasio en suero sanguíneo, debido a que el comportamiento químico del litio es similar al de ambos analitos pero no aparece de forma natural en la sangre.

Por ejemplo, el método del patrón interno se utiliza, con frecuencia, para la determinación de elementos traza en metales por espectroscopia de emisión. Así, para determinar las partes por millón de antimonio y estaño contenidas en plomo utilizado para la fabricación de acumuladores, se compara la intensidad relativa de la línea más intensa de cada uno de los elementos minoritarios con la intensidad de una línea débil del plomo. En general estas relaciones estarán menos afectadas por las variables que surgen como consecuencia de las muestras que emiten radiación. En el desarrollo de cualquier nuevo método de patrón interno, se debe verificar que los cambios en la concentración del analito no afectan a la intensidad de la señal que procede del patrón interno. Para garantizar que el procedimiento sea satisfactorio se requiere dedicar bastante tiempo y esfuerzo a la preparación de un conjunto de muestras de plomo puro que contengan concentraciones exactamente conocidas de antimonio y estaño.

- 1-5. ¿Qué es un dominio de los datos?
- 1-6. ¿Qué son los dominios analógicos? ¿Qué información se codifica en ellos?
- 1-7. Nombrar 4 transductores y describir su funcionamiento
- 1-8. ¿Qué es un parámetro de calidad?
- 1-9. En la calibración de un método instrumental para la determinación de la especie X en disolución acuosa se obtuvieron los siguientes datos

Conc. X, C_x , ppm	N.º de replicados, N	Media de la señal S	Desviación estándar, ppm
0,00	25	0,031	0,0079
2,00	5	0,173	0,0094
6,00	5	0,422	0,0084
10,00	5	0,702	0,0084
14,00	5	0,956	0,0085
18,00	5	1,248	0,0110

- (a) Calcular la sensibilidad de calibrado.
- (b) Calcular la sensibilidad analítica para cada concentración.
- (c) Calcular el coeficiente de variación de la media de cada serie de replicados.
- (d) ¿Cuál es el límite de detección del método?
- 1-10. Una muestra de 25 mL que contiene Cu^{2+} dio una señal instrumental de 23,6 unidades (corregida con el blanco). Cuando se añaden a la disolución 0,500 mL exactamente medidos de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,0287 M, la señal aumenta hasta 37,9 unidades. Calcular la concentración molar de Cu^{2+} , suponiendo que la señal es directamente proporcional a la concentración de analito.
- 1-11. En varios matraces aforados de 50,00 mL se midieron, exactamente, alícuotas de 5,0 mL de una disolución de fenobarbital y se llevaron a medio básico con KOH. A cada matraz aforado se añadieron los siguientes volúmenes de una disolución patrón de fenobarbital de 2,000 $\mu\text{g/mL}$: 0,000; 0,500; 1,00; 1,50 y 2,00 mL y se enrasaron. Las señales fluorimétricas de cada una de las disoluciones fueron: 3,26; 4,80; 6,41; 8,02 y 9,56 respectivamente.
- (a) Representar gráficamente los datos.
- (b) Calcular la concentración de fenobarbital de la muestra problema utilizando la representación gráfica (a).
- (c) Obtener por mínimos cuadrados una ecuación para los datos.
- (d) Determinar la concentración de fenobarbital a partir de la ecuación del apartado (c).
- (e) Calcular la desviación estándar de la concentración obtenida en el apartado (d).



Fundamentos de la medida

- Componentes eléctricos y circuitos
- Los amplificadores operacionales en la instrumentación química
- Electrónica digital y microordenadores
- Señales y ruido

En el Capítulo 1 se sentaron las bases para el estudio del análisis químico instrumental. En los cuatro capítulos de la Sección I se presentan los conceptos básicos de electrónica analógica, electrónica digital, ordenadores y tratamiento de datos que son esenciales para comprender cómo se realizan las medidas instrumentales. El Capítulo 2 aporta una breve introducción a los componentes y principios de funcionamiento de circuitos básicos analógicos de corriente continua y alterna. El Capítulo 3 continúa el estudio en el dominio analógico presentando los principios de funcionamiento y algunos ejemplos útiles de circuitos con amplificadores operacionales. La electrónica digital y la frontera entre el dominio analógico y el dominio digital se tratan en el Capítulo 4, así como la naturaleza de los ordenadores y su papel en el análisis instrumental. En el Capítulo 5 se completa el estudio de los fundamentos de la medida examinando la naturaleza de las señales y el ruido, así como los métodos de hardware y software que permiten incrementar la relación señal-ruido.