

Tema 1. Introducción a la Química Analítica**Grupo 2º D**

(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)

Contenidos

Concepto y relevancia social

El lenguaje de la Química Analítica

Clasificación de las técnicas y métodos analíticos

Etapas del proceso analítico

Propiedades analíticas

Evaluación y presentación de resultados

Equilibrios sucesivos y cálculos en el equilibrio

1.- Concepto y relevancia social

Dentro de la disciplina científica Química Analítica cabe distinguir entre:

Química Analítica:

Ciencia que desarrolla métodos e instrumentos para obtener **información sobre la naturaleza y la composición química** de la materia.

Análisis Químico:

Técnica que **aplica los métodos de análisis** desarrollados por la Química Analítica (métodos analíticos) a la resolución de problemas relativos a la naturaleza y composición química de la materia.

Se puede decir que el Análisis Químico está incluido en la Química Analítica, es la parte aplicada.

La Química Analítica es una disciplina metrológica puesto que su objeto son los métodos e instrumentos destinados a la medida de información sobre la naturaleza y composición de la materia.

La Química Analítica es una ciencia interdisciplinar pues hace uso de conocimientos de Química, principalmente, pero también de Física, Matemáticas, Ingeniería y Biología. Por otro lado, es una ciencia que asiste a otras ciencias como otras áreas de la Química, Bioquímica, Biología, Medicina y otras más.

La Química Analítica tiene una gran **relevancia social** pues es imprescindible en áreas muy diversas como las siguientes:

Industria: Control de calidad de materias primas, procesos y productos.

Comercio: Análisis de mercancías para investigar el cumplimiento de especificaciones legales.

Medioambiente: Evaluación de los niveles de contaminación (aguas, tierras, aire).

Medicina: Análisis clínicos.

Legislación: Establecimiento de normas sobre contenidos de compuestos químicos, vertidos, compuestos tóxicos, etc.

Alimentos: Protección de los consumidores. Establecimiento de alimentos aptos para el consumo.

Análisis forense: Investigación de causas criminales.

Ejemplos de análisis que responden a demandas sociales

Problema social	Solución analítica
Contaminación de un río	Análisis de contaminantes en el agua del río
Dopaje en el deporte	Determinación de sustancias prohibidas en orina
Adulteración de aceite de oliva	Determinación de grasas en el aceite
Toxicidad de un juguete	Determinación de metales tóxicos en la pintura

2.- El lenguaje de la Química Analítica

Terminología básica.

Problema de análisis: Motivo que desencadena el análisis.

Objeto de análisis: Material que interesa analizar.

Muestra: Parte **representativa** de la materia objeto de análisis.

Analito: Especie química (elemento o compuesto) que se investiga (se analiza) en la muestra. Pueden interesar una o más especies químicas, es decir, puede haber uno o más analitos en una muestra.

Interferencias o compuestos interferentes: Especies químicas que acompañan al analito en la muestra y dificultan la obtención de un resultado correcto.

Compuestos inertes: Especies químicas que acompañan al analito en la muestra y que no interfieren en el análisis.

Matriz: Componentes de la muestra exceptuando los analitos. Incluye los compuestos interferentes y los inertes (resto de la muestra).

Cómo obtenemos la información:

Análisis: Proceso que proporciona información acerca de la composición o naturaleza de una muestra.

Determinación: Obtención de la identidad (identificación), concentración (cuantificación) o estructura de uno o más analitos, a través del análisis de una muestra.

Técnica analítica: Metodología basada en un principio químico o físico que se utiliza para investigar un analito (volumetría, gravimetría, espectrofotometría, potenciometría, cromatografía, etc.).

Método de análisis o método analítico: Serie de operaciones diseñadas para realizar el análisis de una muestra concreta. El método incluye a la técnica.

Procedimiento analítico: Conjunto de instrucciones que deben seguirse para aplicar un método de análisis a la determinación de uno o varios analitos en una muestra.

Protocolo: Documento con el conjunto de instrucciones escritas en las que se detalla el procedimiento, y que deben ser seguidas, sin excepción, para que el resultado analítico sea aceptable. (Algunos ejemplos son Protocolos de Muestreo, Normas de Análisis, Procedimientos Normalizados de Trabajo y Procedimientos Internos)

Subdivisiones de la Química Analítica

De acuerdo al **tipo de información:**

Análisis Cualitativo: Identificación (reconocimiento de la identidad) de una especie química, o detección de un analito: se puede investigar la presencia o ausencia del analito. Puede ser muy complicado si la muestra es compleja.

El resultado se proporciona en base a la **detección de propiedades químicas y físicas de la muestra**. Se hacen comparaciones con propiedades descritas en la bibliografía u observadas previamente por el analista (uso de testigos).

La respuesta puede acompañarse de una estimación del posible contenido en analito:

"El analito no se encuentra por encima de una determinada concentración"

"El analito no es detectado con la técnica utilizada"

"El analito está presente en concentración superior a..."

Análisis Cuantitativo: Cuantificación del analito. Se investiga la **cantidad o concentración del analito**. Es el análisis más usual.

En ocasiones se realiza un análisis semicuantitativo, en el que se hace una estimación del nivel de concentración (muy alto, alto, bajo,...). Se desea conocer si el analito está por encima o por debajo de un nivel (es posible que no interese exactamente cuánto hay). Con frecuencia, la información semicuantitativa se establece a partir de las mismas observaciones realizadas en el Análisis Cualitativo.

Análisis Estructural: Investigación de la estructura del analito: la disposición de los átomos en un compuesto químico, los grupos funcionales, y la **distribución espacial y temporal** de los compuestos en la muestra. Suele ser una combinación compleja de Análisis Cualitativo y Cuantitativo.

De acuerdo a la **naturaleza de los analitos**, se distingue entre:

Análisis Inorgánico: Se refiere al análisis de especies químicas inorgánicas (en muestras de suelos, minerales, aleaciones,...), pero también puede realizarse sobre muestras orgánicas, como las muestras biológicas (análisis de heteroátomos o de iones metálicos).

Análisis Orgánico: Se refiere a las especies químicas orgánicas (fármacos, plaguicidas,...). Suele ser más complejo, debido a la mayor cantidad de compuestos y a la similitud de comportamientos. Se ha desarrollado gracias a la aparición de diversas técnicas instrumentales, tales como el Análisis Cromatográfico, la Espectroscopía Infrarroja, la Resonancia Magnética Nuclear y la Espectrometría de Masas.

Análisis Bioquímico: Especies de interés bioquímico (proteínas, enzimas, ADN,...). En los últimos 20 años han ido apareciendo las denominadas Ciencias ómicas. El término ómico se utiliza como sufijo para referirse al estudio de una totalidad o conjunto, como genes (Genómica), proteínas (Proteómica) o metabolitos (Metabolómica).

Según la técnica analítica empleada:

- **Análisis clásico:** Técnicas basadas en propiedades químicas (Gravimetría, Volumetría, Análisis Cualitativo).
- **Análisis instrumental:** Técnicas basadas en propiedades químico-físicas (Espectrofotometría, Potenciometría,...).

Según el campo de aplicación: Análisis industrial, Análisis clínico, Análisis de alimentos, Análisis forense,...

Niveles de información

La Química Analítica comprende diversas **escalas de trabajo**. Éstas se refieren al analito o a la muestra.

Un **analito** se clasifica en función de su concentración en una muestra en componente:

Mayoritario Si su concentración es mayor del 1% (g/100 g o g/100 mL en disolución acuosa)

Minoritario Si la concentración está entre 1 – 0.01%

$$0.01\% = 0.01 \text{ g/100 g} = 100 \text{ } \mu\text{g/g} \text{ o } 100 \text{ } \mu\text{g/mL} = 100 \text{ ppm} (\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}).$$

Traza (100 $\mu\text{g/mL}$ – 1 ng/mL o ppb) ($\text{ng} = 10^{-9} \text{ g}$)

Subtraza (1 ng/mL – 1 pg/mL o ppt) ($\text{pg} = 10^{-12} \text{ g}$)

Ultratraza (< 1 pg/mL)

Obsérvese que en estas unidades se utiliza el criterio americano de billón y trillón:

billón = mil millones, trillón = mil billones

Cada una de estas unidades (ppm, ppb y ppt) es mil veces más pequeña que la precedente (factor 10^{-3}): $1 \text{ ppm} = 10^3 \text{ ppb} = 10^6 \text{ ppt}$

Por su parte, el **tamaño de la muestra** permite la siguiente clasificación:

Macroanálisis (> 0.1 g)

Semimicroanálisis (0.1 g – 0.01 g)

Microanálisis (0.01 g – 0.001 g)

Submicroanálisis (0.001-0.0001g)

Ultramicroanálisis (< 0.0001 g)

La dificultad en el análisis **augmenta**:

al disminuir la concentración del analito y el tamaño de la muestra,

al aumentar la complejidad de la muestra,

al aumentar la exigencia en la bondad de los resultados.

3.- Clasificación: Técnicas y métodos analíticos

Las técnicas y métodos analíticos se clasifican de acuerdo a distintos criterios.

Por **razones históricas**, se clasifican en:

Técnicas y métodos clásicos: Se trata de los métodos más antiguos, en los que solo se utilizan como instrumentos la balanza y material para medir volúmenes. Basados en propiedades químicas (métodos gravimétricos, volumétricos, análisis cualitativo en tubo de ensayo).

Técnicas y métodos instrumentales: Basados en propiedades químico-físicas (métodos ópticos, eléctricos, ...).

Técnicas y métodos de separación: Permiten la separación entre el analito y las interferencias para realizar las medidas en condiciones adecuadas.

En ocasiones son técnicas que sólo separan (precipitación, volatilización, extracción, etc.).

Otras técnicas también permiten la identificación y cuantificación del analito mediante el acoplamiento con un detector (técnicas cromatográficas y electroforéticas). Estas últimas técnicas pueden también sólo utilizarse para separar.

De acuerdo a la **propiedad que se mide** (propiedad analítica), las técnicas analíticas se clasifican en:

Propiedad general:

Volumen: Volumetría

Peso: Gravimetría

Propiedad de la radiación electromagnética:

Absorción de radiación: Espectrofotometría, absorción atómica,...

Emisión de radiación: Fluorescencia, emisión atómica,...

Dispersión de radiación: Turbidimetría, nefelometría,...

Resonancia: Resonancia magnética

Propiedad eléctrica

Potencial eléctrico: Potenciometría

Corriente eléctrica: Polarografía, amperometría,...

Resistencia eléctrica: Conductimetría

Otras propiedades:

Razón carga/masa: Espectrometría de masas

Propiedades térmicas: Métodos térmicos

Radioactividad: Activación neutrónica, espectrometría gamma, ...

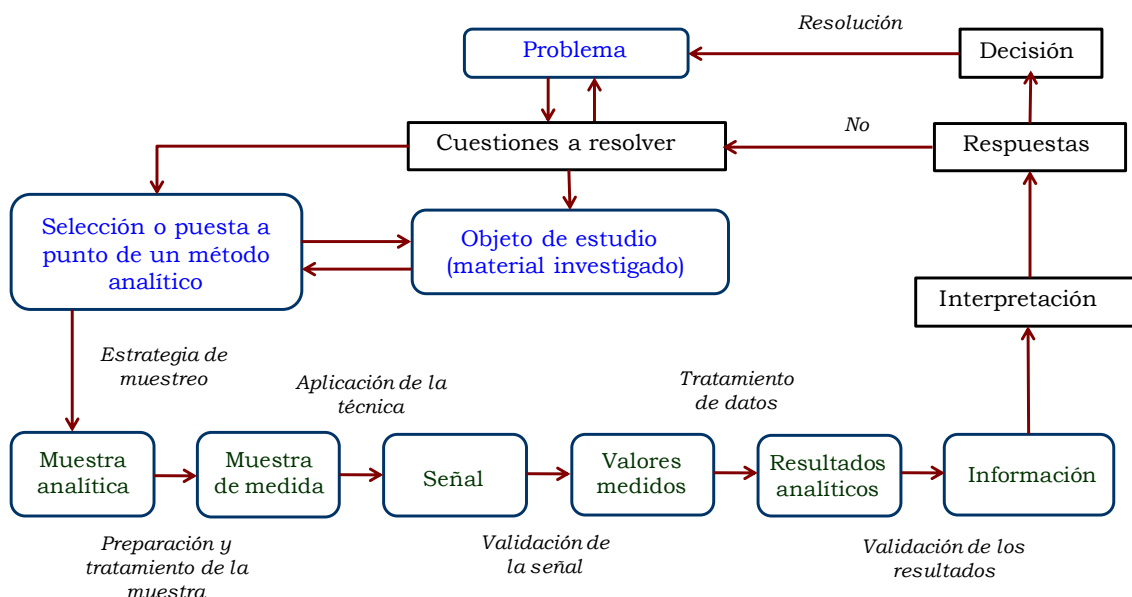
Velocidad de reacción: Métodos cinéticos (métodos enzimáticos)

Ejercicio 1: Define brevemente cada uno de los siguientes conceptos y discute las diferencias entre ellos:

- 1) Química Analítica / Análisis Químico.
- 2) Técnica analítica / Método analítico
- 3) Analito / Interferente / Muestra
- 4) Análisis Cualitativo / Análisis Cuantitativo
- 5) Métodos clásicos de análisis / Métodos instrumentales de análisis

4.- Etapas del proceso analítico

El proceso analítico está constituido por el conjunto de operaciones que median entre el objeto a estudiar y el resultado que ha de conducir a la toma de una decisión como se muestra en la siguiente figura:



De forma general, el problema original deriva en un problema analítico cuya resolución implica concretar con claridad cuál es el objeto del análisis, seleccionar el método analítico que se aplicará, proponer una estrategia de muestreo que proporcione una muestra representativa y aplicar el método de análisis con el objetivo de obtener información fiable para resolver el problema planteado. A continuación describiremos de forma breve las distintas etapas:

- **Definición del problema:** Para establecer un procedimiento analítico adecuado deben formularse una serie de cuestiones relativas a:
 - cuestiones a resolver y tipo de análisis requerido
 - la naturaleza del material investigado (gas, sólido homogéneo, etc.)

- escala de trabajo
 - naturaleza del muestreo
 - naturaleza del analito y de la matriz
 - importancia de las propiedades analíticas requeridas (métodos de cribado o confirmación)
 - otras cuestiones: económicas, tiempo, toxicidad, impacto ambiental,...
- **Selección del método de análisis:** Seleccionar el método adecuado es fundamental para el éxito del proceso analítico. Requiere una definición correcta del problema para alcanzar las propiedades analíticas establecidas, atendiendo además a factores complementarios como la disponibilidad de equipo, tiempo, coste, la seguridad y los residuos generados.
 - **Toma de muestra:** Se planifica una estrategia de muestreo que proporcione una muestra pequeña pero **representativa** del objeto del análisis y de las cuestiones que debe resolver el proceso analítico. Esta etapa incluye las condiciones de almacenamiento y transporte de la muestra para minimizar la contaminación o las pérdidas de analito.
 - **Tratamiento de la muestra:** A continuación, se llevarán a cabo las operaciones de preparación de la muestra que sean necesarias. Con frecuencia es la etapa más larga y requiere un conocimiento de las reacciones químicas. Pueden reconocerse las siguientes operaciones:
 - Preparación:* Homogeneización, reducción del tamaño, calcinación, disolución, disgregación o evaporación entre otros procesos.
 - Separación:* Se separa el analito de las interferencias.
 - Conversión o derivatización:* Transformación del analito en otra especie química mediante alguna reacción, con frecuencia con un reactivo orgánico.
 - **Medida de la señal analítica:** La etapa de medida supone la aplicación de la técnica analítica que proporcionará una o varias señales relacionadas con alguna propiedad del analito o analitos y que, mediante un tratamiento de datos adecuado, deben traducirse en información química sobre la concentración de las especies en estudio. Consta de dos etapas:
 - Normalización o calibración:* Como corresponde a una ciencia metrológica este paso asegura la fiabilidad de los resultados mediante la obtención de información de los patrones (muestras o disoluciones de concentración conocida).

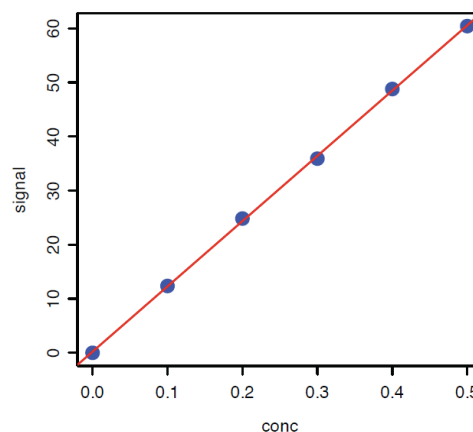
Determinación: Obtención de información de las muestras de concentración desconocida (las que interesa analizar). La determinación se hace tomando como referencia la información obtenida con los patrones en la etapa anterior.

- **Tratamiento de los datos y evaluación de los resultados:** El tratamiento de los datos de calibración permite dar validez a los resultados al relacionar la señal con la concentración de analito. En la mayoría de los métodos se establece una relación lineal:

$$S = m \times C + S_0$$



$$C_M = \frac{S_M - S_0}{m}$$



- **Validación de los resultados:** Los resultados analíticos deben incluir una estimación de su fiabilidad mediante el cálculo de la incertidumbre de la medida y la valoración del resultado en relación al objetivo del análisis. En laboratorios acreditados deben realizarse además procedimientos de calidad internos (gráficos de control con materiales de referencia, uso de métodos alternativos,...) y externos (auditorías, ejercicios de interlaboratorios)
- **Presentación de los resultados.** El informe además de comunicar los resultados obtenidos y su incertidumbre con las cifras significativas adecuadas, debe indicar las limitaciones concretas del método de análisis empleado para asegurar que las conclusiones que se extraigan sean coherentes con los resultados obtenidos.

Ejercicio 2: Enumera y describe brevemente las etapas de que consta el proceso analítico.

5.- Propiedades analíticas

La Química Analítica es una ciencia metrológica que se basa en realizar mediciones de diferentes señales con el fin de proceder a la determinación de uno o varios analitos en una muestra. Toda medida siempre va acompañada de errores. Los dos tipos de errores más importantes son el error aleatorio y el error sistemático:

El **error aleatorio** es indeterminado de media cero y se supondremos que sigue una distribución normal con desviación estándar σ . Se debe a pequeñas variaciones incontroladas de variables que afectan al resultado (voltaje, temperatura, densidad,...) y a la incertidumbre asociada a la escala. Varía de forma aleatoria al repetir la medida.

El **error sistemático** es determinado y no varía al repetir la medida, se debe a variaciones permanentes desconocidas de variables que influyen en el resultado (contaminación de reactivos, temperatura fija diferente a la establecida,...).

El resultado final estará afectado por los dos errores:

$$x_i = \mu + \delta + \varepsilon_i$$

donde x_i es el resultado del análisis i de la misma muestra, μ el valor verdadero, δ el error sistemático y ε_i el error aleatorio.

Si realizamos un número grande de medidas y tomamos la media:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \mu + \delta + \frac{\sum \varepsilon_i}{N} = \mu + \delta \quad \rightarrow \quad \delta = \bar{x} - \mu$$

pues la media del error aleatorio es cero. Si ponemos un resultado individual como:

$$x_i = \mu + (\bar{x} - \mu) + (x_i - \bar{x})$$

puede verse que el error sistemático se obtiene de restar la media de un número grande de medidas y el valor verdadero, mientras que el error aleatorio se relaciona con la diferencia entre la medida y la media. La magnitud del error aleatorio se cuantifica mediante la desviación estándar:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Cuanto mayor es s , mayor es la dispersión de los resultados medidos. La desviación estándar también puede cuantificarse en relación a la media lo que da lugar al coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa (DER o RSD):

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

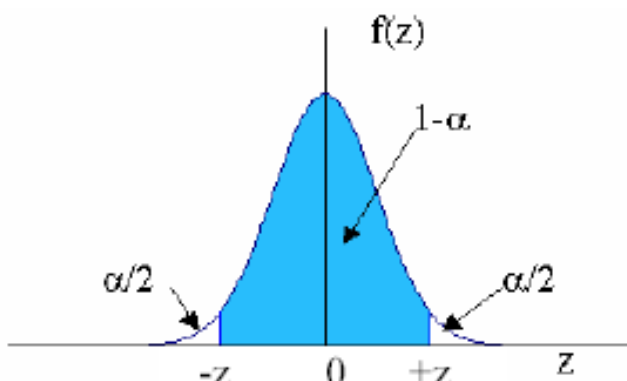
El error aleatorio produce una dispersión entre las diferentes medidas y para evaluar esta incertidumbre se establece el intervalo de confianza. Si consideramos que los errores aleatorios siguen una distribución normal, de la que conocemos la media y la

desviación estándar de la población (verdaderas), el $(1-\alpha)\times 100$ % de las posibles medidas se situarán dentro del intervalo:

$$x \equiv \mu \pm z_{\alpha/2} \times \sigma$$

donde μ y σ son la media y la desviación estándar de la población, z el estadístico de la normal tipificada y α el nivel de significación. Como el intervalo está centrado en la media y la normal es simétrica, fuera del intervalo quedan dos colas de probabilidad $\alpha/2$.

Recordemos que el área (la probabilidad) bajo la normal tipificada es igual a la unidad.



Por ejemplo, si queremos considerar como válidas el 95% de las medidas que se sitúen más cercanas a la media verdadera, $\alpha=0.05$ y $z_{0.025}=1.96$ por lo tanto:

$$x \equiv \mu \pm 1.96 \times \sigma$$

Así, podremos rechazar todas las medidas que queden fuera del intervalo con un 5 % de probabilidad de que el valor rechazado sí pertenezca a la población.

Sin embargo, es común que no se conozca la media verdadera y que deba inferirse si el resultado medido representa al valor verdadero. Para ello, cuando se conoce la desviación estándar se construye el intervalo de confianza:

$$\mu \equiv x \pm z_{\alpha/2} \times \sigma$$

para una medida individual y

$$\mu \equiv \bar{x} \pm z_{\alpha/2} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

para una media de n medidas.

Cuando la desviación estándar verdadera no se conoce (no ha sido estimada con más de 20 medidas), debe aplicarse el estadístico t de Student:

$$\mu \equiv \bar{x} \pm t_{\alpha/2, n-1} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde s es la desviación estándar muestral estimada con las n medidas. El intervalo de confianza indica la incertidumbre de la medida pues cualquier valor dentro del mismo podría ser el valor verdadero con una probabilidad definida por el nivel de significación. Por ejemplo si $\alpha=0.05$, puede considerarse que existirá una probabilidad del 95 % de

que el valor verdadero esté dentro del intervalo de confianza y una probabilidad del 5% de que se encuentre fuera del mismo. En realidad esto es cierto solo si se realizan un número muy elevado de intervalos de confianza, en el 95% de ellos el valor verdadero estará dentro.

Para que los resultados obtenidos sean fiables, el método analítico debe estar correctamente validado. La validación consiste en documentar la fiabilidad del método midiendo sus características de calidad o propiedades analíticas que permiten medir la calidad de un método de análisis y compararlos con otros. Las propiedades analíticas se clasifican en tres grupos jerarquizados: propiedades supremas, básicas y complementarias.

Las propiedades **supremas**, son la base de la calidad de los resultados analíticos:

Representatividad: Grado de concordancia de la muestra con el objeto del análisis y con el problema analítico.

Exactitud: Grado de concordancia entre el resultado y el valor verdadero. De conocerse el valor verdadero, se podría medir como error absoluto, relativo o como recuperación:

$$E = x_i - \mu \qquad E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100 \qquad R(\%) = \frac{x_i}{\mu} \times 100 = E_r + 100$$

donde x_i es el resultado del análisis, que puede ser una medida individual o la media de un número pequeño de medidas.

Un resultado debe cumplir ambas propiedades para ser aceptable, pues un resultado exacto pero poco representativo es de poca calidad, al igual que uno representativo pero inexacto. Es importante indicar que estas propiedades en general no pueden medirse pues se desconoce el valor verdadero, razón por la que se realiza el análisis. Para asegurarlas debe aplicarse un método correctamente validado que cumpla las siguientes propiedades **básicas**, que son la base de la calidad del método de análisis:

Muestreo adecuado: Indica que el muestreo se ha realizado según unas normas estadísticas que aseguran su coherencia con el objeto del análisis. No puede asegurarse la representatividad sin muestreo adecuado.

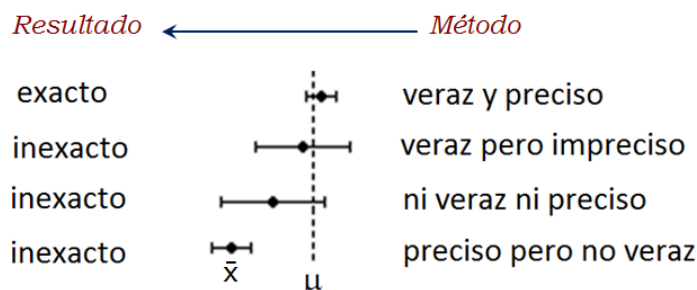
Veracidad: Grado de concordancia entre el valor medio de una serie grande de resultados y el valor de referencia aceptado como verdadero. Cuantifica el error sistemático:

$$E = \bar{x} - \mu \qquad E_r = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100 \qquad R(\%) = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100 = E_r + 100$$

Precisión: Grado de concordancia entre los datos obtenidos de una serie de resultados. Refleja el efecto de los errores aleatorios producidos durante el proceso

analítico. Se cuantifica mediante la desviación estándar. Cuanto mayor es la desviación estándar, menor es la precisión y mayor la incertidumbre.

No puede asegurarse la exactitud de un resultado si el método no es veraz y preciso:



Un método veraz pero impreciso podría dar resultados inexactos pues no puede saberse en qué zona del intervalo de confianza estará el resultado.

Con fines prácticos en el estudio de métodos analíticos, dentro de la precisión puede distinguirse entre:

Repetibilidad: En la precisión de un método en un laboratorio. Se mide como la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre la misma muestra, en las mismas condiciones (operador, laboratorio, instrumental,...) y en un intervalo pequeño de tiempo. Se hacen de 6 a 8 réplicas, se calcula la desviación estándar. Si el blanco es una fuente de variación también se replica. Debe realizarse a varios niveles de concentración.

Reproducibilidad: Es la precisión de un método aplicado en varios laboratorios. Se mide como la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre la misma muestra, en laboratorios diferentes por operadores diferentes utilizando equipos diferentes. Se mide en estudios de intercomparación de laboratorios.

Como cada laboratorio puede tener un error sistemático (bías o sesgo) diferente, estos errores son componentes aleatorios entre todos los laboratorios:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Por ello la varianza de reproducibilidad (s_R^2) es mayor que la varianza de repetibilidad (s_r^2) al incorporar una varianza interlaboratorio (s_L^2).

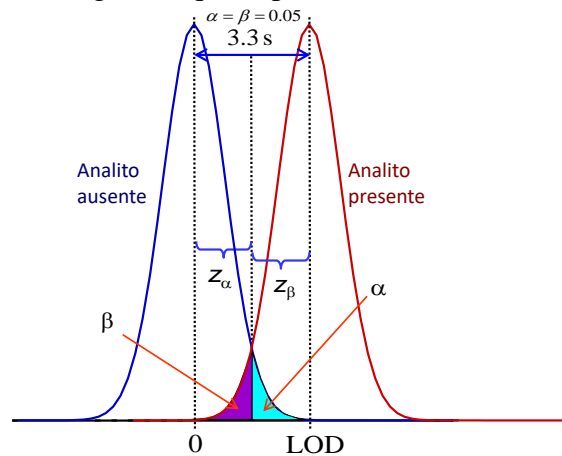
Sensibilidad: Capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias de concentración del analito. La sensibilidad se cuantifica mediante la pendiente de la recta de calibrado a la concentración de interés.

$$S = m \times C + S_0 \quad \text{Sensibilidad} = \frac{\Delta S}{\Delta C} = m$$

Límite de detección (LOD): Es la concentración mínima que proporciona una señal significativamente distinta del blanco con un nivel de significación dado:

$$S_{LOD} = S_0 + k \times \sigma_0 = m \times C_{LOD} + S_0 \quad \rightarrow \quad LOD \equiv C_{LOD} = \frac{k \times \sigma_0}{m}$$

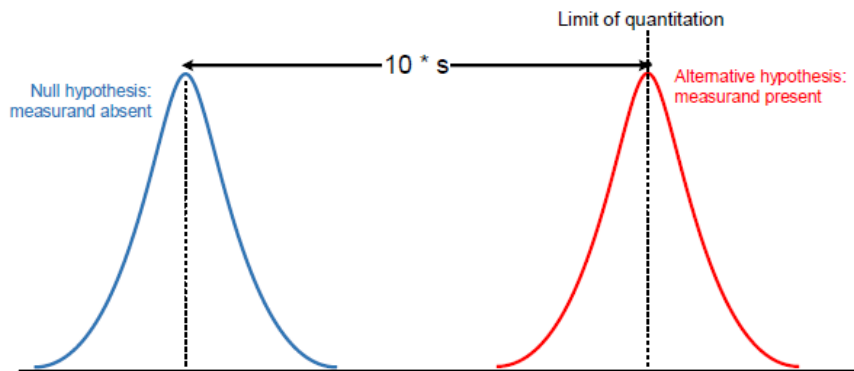
En 1978 se propuso que $k = 3$ (criterio 3s). En la actualidad se realiza un tratamiento estadístico más riguroso que depende de los niveles de significación.



Si $k = 1.64$ o 2.33 se tiene el límite del blanco (relacionado con el límite de decisión, $CC\alpha$) pues indica la concentración máxima producida por las señales aleatorias del blanco con $\alpha = 5\%$ o 1% .

Si $k = 1.64 + 1.64 = 3.3$ se tiene el límite de detección (relacionado con la capacidad de detección, $CC\beta$) que indica la mínima concentración de analito que es claramente distinta del blanco con $\alpha = 5\%$ y $\beta = 5\%$.

Límite de cuantificación (LOQ): Concentración mínima que se puede cuantificar (se considera el límite inferior del rango lineal). Similar al LOD pero con un valor de $k = 10$.



Selectividad: Cuantifica el grado de ausencia de interferencias. Las interferencias son debidas a otras especies contenidas en la muestra.

Las propiedades analíticas supremas, exactitud y representatividad, son la base de la calidad de los resultados y se fundamentan en las propiedades básicas. Así, la exactitud está condicionada por la precisión, que mide la magnitud de los errores

aleatorios, y la veracidad que mide la magnitud de los errores sistemáticos, mientras que la representatividad está condicionada por el muestreo adecuado. Sin conseguir las propiedades básicas no pueden alcanzarse las supremas. El proceso analítico también se ve afectado por otras propiedades aparentemente menos significativas, que se denominan complementarias como el coste, la seguridad o el impacto medioambiental. Sin embargo, estas propiedades pueden tener en ocasiones un papel fundamental.

Ejercicio 3: Define brevemente cada uno de los siguientes conceptos:

- 1) Error aleatorio.
- 2) Error sistemático
- 3) Representatividad
- 4) Exactitud
- 5) Muestreo adecuado
- 6) Precisión
- 7) Veracidad
- 8) Sensibilidad
- 9) Selectividad
- 10) Límite de detección (criterio 3s) y límite de cuantificación

6.- Evaluación y presentación de resultados

Un resultado analítico no es útil si no se conoce su incertidumbre. El procedimiento ideal es indicar su intervalo de confianza. También se puede indicar la desviación estándar junto con el número de datos utilizado para calcularla.

Una vez conocida la incertidumbre, es práctica común indicar el resultado con sus cifras significativas. Las cifras significativas son todas las que se conocen con certeza y el primer (o los dos primeros) dígitos inciertos. Los ceros a la izquierda no son significativos. La desviación estándar se presenta con una o dos cifras significativas (si el primer dígito es un uno) y es un indicativo de las cifras inciertas en el resultado lo que permite redondear su valor. El último cinco se redondea al número par más cercano. Es importante no efectuar ningún redondeo hasta la presentación final del resultado y utilizar al menos una cifra más de las significativas para evitar errores de redondeo. Los números redondeados no deben utilizarse en cálculos posteriores pues supondría cometer un error de redondeo que puede ser importante si la incertidumbre es alta.

Referencias

2002/657/EC. Decisión de la Comisión Europea de 12 de agosto de 2002 por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados

ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

C. Mongay, V. Cerdà. *Introducción a la Química Analítica*. Palma: Universitat de les Illes Balears, 2004.

Soluciones a los ejercicios adicionales:

Ejercicio 1. Para las definiciones ver páginas 1 a 5.

1) El **Análisis Químico** es la parte aplicada de la **Química Analítica**.

2) La técnica analítica está incluida en el método de análisis (ver esquema pag. 7)



Ejercicio 2.- Ver páginas 6 a 8

Ejercicio 3.- Ver páginas 9-13

Representatividad: Grado de concordancia de la muestra con el objeto del análisis y con el problema analítico.

Exactitud: Grado de concordancia entre el resultado y el valor verdadero. Como en análisis de rutina no se conoce el valor verdadero, la exactitud no puede medirse, solo asegurarse en métodos validados que cumplan las propiedades básicas.

Muestreo adecuado: Indica que el muestreo se ha realizado según unas normas estadísticas que aseguran su coherencia con el objeto del análisis. No puede asegurarse la representatividad sin realizar un muestreo adecuado.

Veracidad: Grado de concordancia entre el valor medio de una serie grande de resultados ($n > 20$) y el valor de referencia aceptado como verdadero. Cuantifica el error sistemático del método.

Límite de detección (LOD): Es la concentración mínima que proporciona una señal significativamente distinta del blanco con un nivel de significación dado. El criterio $3s$ estima el LOD como la concentración que proporciona una señal igual al blanco más tres veces su desviación estándar:

$$S_{\text{LOD}} = S_0 + 3 \times \sigma_0 = m \times C_{\text{LOD}} + S_0 \quad \rightarrow \quad \text{LOD} \equiv C_{\text{LOD}} = \frac{3 \times \sigma_0}{m}$$

Límite de cuantificación (LOQ): Concentración mínima que se puede cuantificar (se considera el límite inferior del rango lineal). En este caso:

$$S_{\text{LOQ}} = S_0 + 10 \times \sigma_0 = m \times C_{\text{LOQ}} + S_0 \quad \rightarrow \quad \text{LOQ} \equiv C_{\text{LOQ}} = \frac{10 \times \sigma_0}{m}$$