

TEMA 1. INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES EN EL ANÁLISIS INDUSTRIAL

1.1. TÉRMINOS ASOCIADOS AL ANÁLISIS QUÍMICO

1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

1.3. CONSIDERACIONES IMPORTANTES EN LOS METODOS ANALÍTICOS

1.4. FUNCIONES BÁSICAS DE LA INSTRUMENTACIÓN

1.5. CONSIDERACIONES IMPORTANTES PARA EVALUAR UN MÉTODO INSTRUMENTAL

El uso de la instrumentación es una parte atractiva y fascinante del análisis químico que interacciona con todas las áreas de la química y con muchos otros campos de la ciencia pura y aplicada. Los análisis de suelos marcianos, de los líquidos biológicos de caballos de carreras y de atletas olímpicos, del aceite para los motores de aeronaves comerciales y militares, y aún del Sudario de Turín, son ejemplos de problemas que requieren técnicas instrumentales. A menudo es necesario usar varias técnicas de esa clase a fin de obtener la información requerida para resolver un problema de análisis.

La instrumentación analítica juega un papel importante en la producción y en la evaluación de nuevos productos y en la protección de los consumidores y del medio ambiente. Esta instrumentación proporciona los límites de detección más bajos requeridos para asegurar que se disponga de alimentos, medicinas, agua y aire no contaminados. La fabricación de materiales cuya composición debe conocerse con precisión, como las sustancias empleadas en los chips o pastillas de los circuitos integrados, se controla con instrumentos analíticos. La amplia inspección de cantidades de muestra que se ha hecho posible por la instrumentación automatizada, frecuentemente libera al analista de las tediosas tareas relacionadas - en un principio - con el análisis químico. Entonces el analista puede estar libre para examinar los componentes del sistema analítico, como los métodos de muestreo, el procesamiento de datos y la evaluación de los resultados.

1.1. TÉRMINOS ASOCIADOS AL ANÁLISIS QUÍMICO

Es necesario distinguir entre las expresiones *técnica analítica* y *método analítico*. Una técnica es un proceso científico fundamental que ha demostrado ser útil para proporcionar información acerca de la composición de las sustancias; la espectrometría de infrarrojo es un ejemplo de una técnica analítica. Un método es una aplicación específica de una técnica para resolver un problema analítico; el análisis por infrarrojo de los copolímeros estireno y acrilonitrilo es un ejemplo de método instrumental.

Otros dos términos relacionados con el análisis químico son el de *procedimiento* y el de *protocolo*. Las instrucciones escritas para aplicar un método son un procedimiento; los métodos estándares - desarrollados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) y por la ADAC (Association of Official Analytical Chemists) son, en realidad, procedimientos normalizados o estandarizados. Un procedimiento supone que el usuario tiene algún conocimiento previo de la metodología analítica, y por tanto no proporciona gran detalle sino sólo un esbozo general de los pasos que deben seguirse; el procedimiento para el análisis de infrarrojo de los copolímeros

estireno y acrilonitrilo involucra la extracción de los residuos monoméricos de estireno y acrilonitrilo -que se encuentran en el polímero - con disulfuro de carbono. Los residuos poliméricos se disuelven y vacían luego como película, directamente en una placa de cloruro de sodio. Tanto el extracto de disulfuro de carbono como la película son explorados para obtener medidas de absorbancia a las longitudes de onda características del estireno y del acrilonitrilo. Las absorbancias de la muestra se comparan con las de estándares de concentración conocida. Por otra parte, la descripción más específica de un método se conoce como protocolo. Deben seguirse – sin excepción - las directrices detalladas, si es que los resultados analíticos deben ser aceptados para un propósito particular, tal como un análisis ambiental para satisfacer los requisitos de la Environmental Protection Agency (EPA), o las determinaciones de alcohol en la sangre en el caso de dictámenes legales.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

La mayoría de las técnicas instrumentales quedan en una de las tres áreas principales: espectroscopía, electroquímica y cromatografía (Tabla 1.1). Aunque varias técnicas importantes (incluyendo la espectrometría de masas y el análisis térmico) no se ajustan convenientemente a estas clasificaciones, las tres áreas proporcionan la base de un estudio sistemático de la instrumentación química.

Los avances en la química y en la tecnología están haciendo posibles nuevas técnicas y extendiendo el uso de las ya existentes. La espectroscopía fotoacústica es un ejemplo de técnica analítica en ciernes. Algunas de las técnicas existentes se han combinado para extender la utilidad de los métodos componentes. Ejemplos de métodos acoplados o conjuntados exitosamente (que se indican con siglas unidas con guión) son los de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y el de plasma con acoplamiento inductivo espectrometría de masas (ICP-MS) (Tabla 1.2). La aplicación de la capacidad de las computadoras a los instrumentos analíticos ha llevado al uso extenso de métodos como la transformada de Fourier para producir las nuevas técnicas: espectroscopías de infrarrojo según la transformada de Fourier (FTIR), y de resonancia magnética nuclear de pulsos (de carbono 13).

El analista debe estar al tanto de las funciones que realiza(n) la(s) computadora(s). En un método analítico dado. Estas funciones pueden ir desde la captura de los datos hasta el control para el manejo de los sistemas de datos de laboratorio. Aunque actualmente pocos químicos analíticos desarrollan programas y diseñan equipo de computación, deben comprender los conceptos fundamentales tanto del equipo (*hardware*) como de los programas computacionales (*software*).

Tabla 1.1. Principales tipos de instrumentación química

Técnicas espectroscópicas

Espectrofotometría de visible y ultravioleta

Espectrofotometría de fluorescencia y fosforescencia

Espectrometría atómica (emisión y absorción)

Espectrofotometría de infrarrojo

Espectroscopía raman

Espectroscopía de rayos X

Técnicas radioquímicas, incluyendo el análisis por activación

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Espectroscopía de resonancia de espín electrónico (o de resonancia paramagnética electrónica)

Técnicas electroquímicas

Potenciometría (electrodos de pH y selectivos de iones)

Voltamperometría

Técnicas voltamperométricas

Técnicas de redisolución

Técnicas amperométricas

Coulombimetría

Electrogravimetría

Técnicas de conductancia

Técnicas cromatográficas

Cromatografía de gases

Técnicas de cromatografía líquida de alta resolución

Técnicas diversas

Análisis térmico

Espectrometría de masas

Técnicas cinéticas

Técnicas conjuntadas o acopladas

(GC-MS) (cromatografía de gases -espectrometría de masas)

(ICP-NIS) (plasma con acoplamiento inductivo-espectrometría de masas)

(GC-IR) (cromatografía de gases -espectrometría de infrarrojo)

(MS-MS) (espectrometría de masas-espectrometría de masas)

1.3. CONSIDERACIONES IMPORTANTES EN LOS METODOS ANALÍTICOS

Aunque muchas veces es el instrumento el elemento más visible e impresionante del método analítico, sólo es uno de los componentes del análisis total. Antes de enfocar el papel de la instrumentación en un método analítico, el analista debe considerar otras etapas importantes para la determinación. La siguiente descripción señala los pasos comunes a los métodos analíticos y ayuda así a poner en la perspectiva adecuada el papel de la instrumentación. No se pretende hacer una discusión detallada de estos tópicos, que son cubiertos con gran profundidad en las bibliografías y en las referencias. Los temas que se relacionan más con la instrumentación se discuten en capítulos posteriores.

La primera tarea es definir el problema analítico. Cuando es posible, lo anterior se hace a través de una interacción directa con la(s) persona(s) que desea(n) el análisis.

El analista debe determinar la naturaleza de la muestra, el uso final de los resultados analíticos, las especies que deben analizarse y la información requerida. La información cualitativa debe incluir la composición elemental, los estados de oxidación y la identificación completa de todas las especies presentes en la muestra. Los datos cuantitativos incluyen la exactitud y precisión requeridas, el intervalo de concentraciones esperado para el analito (la sustancia que se está analizando) y sus límites de detección. Otras consideraciones son las propiedades físicas y químicas únicas del analito, las propiedades de la matriz de la muestra, la presencia de interferencias probables que eliminan el curso de ciertas propiedades del analito como indicadores de medición y, finalmente, un costo estimado del análisis. Un componente principal en el costo es el tiempo requerido para efectuar el análisis; cuando resulta apropiado, deben compararse los costos de los métodos manuales y de los métodos automatizados.

Una vez que el problema se ha definido, la siguiente tarea es seleccionar el(los) método(s) apropiado(s). Algunos factores a considerar son las posibilidades y limitaciones de la técnica, cuando se aplica al problema en consideración, las restricciones impuestas al método por las interferencias presentes en la muestra y la calidad de la información obtenida contra su costo de adquisición.

La siguiente área a considerar es el muestreo. A menudo es el paso más importante en todo el análisis. ¿Qué medidas deben tomarse a fin de obtener las muestras requeridas para proporcionar la información deseada? En algunos casos se buscan muestras homogéneas representativas, mientras que en otros la heterogeneidad de la muestra es el interés principal. ¿Los procedimientos de toma de muestras en el campo y en el laboratorio aseguran la integridad de los resultados analíticos? ¿Se han usado procedimientos adecuados para almacenar y preservar las muestras y los estándares? ¿Las muestras se han etiquetado y registrado correctamente?.

A menudo es necesario realizar algunas operaciones sobre la muestra, físicas o químicas, previas al análisis final. Estas operaciones pueden reducir o eliminar las interferencias, llevar la concentración del analito al intervalo de análisis deseado, o producir -a partir del(de los) analito(s)- especies con propiedades cuantitativamente medibles. Tales operaciones incluyen la disolución, la fusión, la separación, la dilución, la concentración y la formación de derivados químicos. La instrumentación compleja no elimina la necesidad de las destrezas de laboratorio fundamentales; más bien, aumenta su importancia. La limpieza adecuada, el uso y el conocimiento de las tolerancias de las balanzas analíticas, del material volumétrico y de los aparatos de filtrado siguen siendo destrezas básicas necesarias en los análisis.

A veces se requiere el control del ambiente químico para asegurar que las actividades de los analitos permanezcan constantes durante la medición y para disminuir los efectos de las interferencias. Con este propósito se usan métodos como el de control de la atmósfera a la que está expuesta la muestra, el de control de su temperatura, la amortiguación del pH de sus soluciones y la complejificación de sus componentes. Parámetros instrumentales, como la amplitud y la frecuencia de la señal de entrada, la sensibilidad del detector y la rapidez de muestreo, deben coordinarse para medir al analito deseado en condiciones óptimas.

Una vez que la medición se ha efectuado, ¿cómo se asegura la precisión deseada para el análisis?. El analista debe seleccionar el(los) método(s) de estandarización más adecuado(s) para el análisis de entre los siguientes: gráficas (o curvas) de calibración (o "de trabajo"), adiciones estándares, estándares internos, estándares externos, materiales de referencia como los del National Bureau of Standards (NBS), muestras de prueba ("ciegas") y diagramas de control.

Para evaluar la precisión y los resultados de los análisis, el analista debe usar métodos estadísticos, los cuales incluyen límites de confianza, rechazo de puntos aberrantes, análisis de regresión para establecer gráficas de calibración, pruebas de significancia y curvas de distribución gaussianas y no gaussianas. En cada análisis deben reconocerse los parámetros de respuesta críticos y, si es posible, optimizarse. El método simple y otros procedimientos pueden usarse para optimizar las condiciones de una determinación dada.

La presentación clara y exacta de los resultados es un requisito importante para cualquier buen método analítico. Esto implica llevar un cuaderno de notas de laboratorio adecuado, presentar los datos -si fuera necesario - en forma gráfica, tener conocimiento adecuado de las cifras significativas para el trabajo, ser capaz de comunicar y resumir el problema original y los procedimientos a usar para obtener los resultados.

El objetivo de cada análisis es obtener la información deseada a partir de la muestra y presentarla en forma útil. La instrumentación es sólo un componente del método en su conjunto. El analista debe seguir el flujo de información a través de todo el proceso, no del instrumento solamente; esto permite identificar más fuentes de error potencial. Una atención inadecuada para cada una de las áreas aquí señaladas puede llevar a resultados sin sentido, a pesar del poder analítico del instrumento utilizado.

Es interesante comparar métodos instrumentales y no instrumentales de análisis. Ambos tienen puntos fuertes. Los métodos instrumentales generalmente son más rápidos y más sensibles, después que se han establecido las calibraciones necesarias; no obstante, en muchos casos los métodos gravimétricos y volumétricos clásicos son más exactos, aunque mucho más lentos, que los instrumentales. Muchos métodos instrumentales ofrecen límites de detección mejores que los de métodos no instrumentales.

La siguiente anécdota permite comparar las dos estrategias de análisis. A un joven y recién graduado doctor (Ph. D.) se le pidió efectuar una determinación de sílice en una sola muestra. Habiendo hecho su investigación de grado sobre fluorescencia de rayos X, preparó cuidadosamente una serie de patrones o estándares y obtuvo una gráfica o curva de calibración. Posteriormente su supervisor y un colaborador le pidieron los resultados del análisis. Lamentablemente, tuvo que admitir que todavía no había llegado a eso; no obstante, su ayudante ya los había obtenido, haciendo uso del método gravimétrico clásico. Por supuesto, el enfoque instrumental del joven doctor habría funcionado bien, finalmente, en especial si se hubieran tenido muchas muestras.

1.4. FUNCIONES BÁSICAS DE LA INSTRUMENTACIÓN

El propósito de la instrumentación química es obtener información de la sustancia que se está analizando. Al pasar de la muestra a la salida del instrumento, la información (una cantidad física o química) se transforma. El número y la calidad de las transformaciones están determinados por la calidad y la cantidad de los datos que se obtienen de la muestra bajo análisis.

Todo instrumento analítico puede ser considerado dividido en cuatro componentes básicos: un *generador de señales*, un *transductor de entrada*, un *modificador de señal* y un *transductor de salida*. La señal es producida por la interacción del analito, directa o indirecta, con alguna forma de energía -como radiación electromagnética, electricidad o energía térmica -. Los transductores de entrada (también conocidos como *detectores*), son dispositivos que transforman la propiedad del

analito, física o química, en una señal eléctrica. Los modificadores de señal son componentes electrónicos que ejecutan operaciones necesarias y deseables, como amplificación y filtrado, sobre la señal que proviene del transductor de entrada. Por último, el transductor de salida convierte la señal eléctrica modificada en información que puede ser leída, registrada e interpretada por el analista.

Por ejemplo, en la determinación espectro fotométrica de cobre en solución, usando ditizona como reactivo para formar un complejo rojo-violáceo, se hace pasar la radiación de una lámpara a través de un prisma para obtener luz visible de 525 nm, para generar una señal que puede ser absorbida por el complejo de cobre. La cantidad de radiación absorbida a 525 nm es proporcional a la concentración del analito de cobre. La potencia radiante es convertida en una señal eléctrica por medio de un fotodetector (transductor de entrada). Los modificadores de la señal eléctrica convierten la corriente en tensión eléctrica o voltaje y, después de su amplificación y transformación a un voltaje logarítmico, la envían al transductor de salida. Este transductor puede ser un medidor, un monitor de vídeo o un registrador.

Generadores de Señales

La señal empleada para transferir información del analito a los módulos eléctricos del instrumento se originan en el generador de señales. Se usan dos métodos generales para la generación de las señales: 1) la aplicación de una señal externa a la muestra, con modificación subsecuente de la misma por el analito (como en espectroscopía de absorción) y 2) la creación de un ambiente sobre la muestra, que permite al analito producir una señal, como lo ilustran las mediciones potenciométricas. El generador de señales es único para cada tipo de instrumento. Su diseño requiere una comprensión de las propiedades físicas de los componentes del instrumento, de las propiedades químicas del analito y de las características de la matriz de la muestra.

Transductores de Entrada

La mayoría de los transductores de entrada son dispositivos analógicos: esto es, miden propiedades físicas y químicas en forma continua (Tabla 1.2). En muchos casos estos dispositivos producen señales eléctricas analógicas de diferencia de potencial, corriente o resistencia. Si la propiedad medida no es continua, puede diseñarse el detector para que de una salida pulsante, como en los detectores de radiación gama (o gamma) de alta energía. La calidad y las capacidades del transductor de salida son las que finalmente limitan todo el funcionamiento del instrumento.

Tabla 1.2 Transductores de entrada

| Cantidad física medida | Transductor de entrada | Salida eléctrica |
|--|-------------------------------|-------------------------|
| Concentración de especies electroactivas | Celda polarográfica | Corriente |
| Actividad iónica en solución | Electrodo selectivo de iones | Voltaje |
| Intensidad luminosa | Fototubo | Corriente |
| | Fotodiodo | Corriente |
| Temperatura | Termistor | Resistencia |
| | Termopar | Voltaje |

Módulos de Transformación de Señal

El módulo de transformación de la señal recibe la información del detector, la convierte eléctricamente a una forma más significativa y luego la envía al transductor de salida (Tabla 1.3) El detector utilizado y la forma final de la información deseada determinan la composición electrónica de este módulo. Los componentes del mismo van desde un simple resistor, para la conversión simple de corriente a voltaje, hasta un complejo microprocesador, que tiene una gran variedad de posibilidades de procesamiento de señales.

Tabla 1.3. Transformaciones de la señal eléctrica

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Amplificación | Conversión digital-analógica |
| Conversión analógica-digital | Filtrado |
| Atenuación | Integración |
| Comparación | Rectificación |
| Conteo | Adición |
| Conversión corriente-voltaje | Conversión voltaje-corriente |
| Diferenciación (derivación) | Conversión voltaje- frecuencia |
| Conversión logarítmica-aritmética | Conversión antilogarítmica-aritmética |

Transductores de Salida

El componente final del instrumento, el transductor de salida, convierte la señal eléctrica modificada en información útil para el analista. Esta información puede mostrarse o registrarse por medio de diferentes dispositivos, en forma analógica o digital (Tabla 1.4).

La instrumentación actual incluye un número relativamente grande de generadores de señales y de transductores de entrada, algunos modificadores de señales y unas pocas clases de transductores de salida. Una gran gama de propiedades físicas y químicas puede servir para determinar a los analitos en gran número de ambientes de muestra. Después de que la información del analito se ha convertido en señal eléctrica, se limita el número de posibles operaciones y modificaciones, y hay todavía menos clases de transductores de salida. Transductores de entrada específicos se discuten en los capítulos apropiados de los métodos instrumentales.

Tabla 1.4. Transductores de salida

| | |
|------------------------------|---|
| Impresoras alfanuméricas | Osciloscopios |
| Medidores analógicos | Registadores de tira continua (y-t) |
| Medidores digitales | Registadores x-y |
| Discos duros (discos) | Casetes de cinta |
| Discos flexibles (disquetes) | Monitores de videovisualizadores de pantalla catódica |

1.5. CONSIDERACIONES IMPORTANTES PARA EVALUAR UN MÉTODO INSTRUMENTAL

Los métodos instrumentales listados en la Tabla 1.1 se agrupan en tres divisiones principales: espectroscopía, electroquímica y cromatografía. Todos los temas siguientes describen métodos instrumentales específicos y contienen material de las siguientes seis áreas principales.

1. Cómo funciona el método (teoría general). Se presentan los fundamentos físicos y los principios químicos involucrados en la técnica, así como las funciones de los componentes instrumentales. El objetivo de esta sección es representar la transformación de

la información de una a otra forma, según se pasa desde la muestra hasta el dispositivo de salida.

2. *Ventajas y limitaciones del método.* Las capacidades y limitaciones del método son descritas en la segunda sección, junto con discusiones acerca de la presentación e interpretación de los datos. El principal énfasis se hace en el análisis cuantitativo y en las limitaciones del método, incluyendo los tipos de muestras que se manejan, la exactitud, la precisión y los límites de detección.

3. *Instrumentación ilustrativa.* Esta sección describe varios sistemas representativos de los instrumentos actuales. Diagramas acompañados de una descripción exponen los aspectos prácticos del método, tales como el costo relativo, el entrenamiento requerido para operar el instrumento e interpretar los resultados, y el tiempo requerido para el análisis.

4. *Aplicaciones.* Se presenta una exposición general de las principales áreas de aplicación del método. Ejemplos específicos ilustran la utilidad del mismo.