

TEMA 1

INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO

Este tema aporta una revisión panorámica del Análisis Químico, sus distintas vertientes y su terminología básica. La importancia de la Química Analítica queda plasmada a través de sus aplicaciones en todos los campos de la ciencia. Los pasos generales implicados en un análisis cuantitativo se revisan de forma exhaustiva mostrando la importancia de la Química Analítica para la resolución de problemas de diversos ámbitos.

- 1. Generalidades**
- 2. Conceptos básicos en Análisis Químico**
- 3. Clasificación de los métodos de análisis**
- 4. El proceso analítico**

1. GENERALIDADES

Se puede definir la “Química Analítica” como una ciencia de medición basada en un conjunto de ideas y métodos útiles en todos los campos de la ciencia. La Química Analítica se ocupa de separar, identificar y determinar la composición relativa de cualquier muestra de materia. Por otro lado, se considera al “Análisis Químico” como la parte práctica de la “Química Analítica”, que aplica los métodos desarrollados por la misma para la resolución de problemas.

El Análisis Químico de una muestra de materia puede abordarse desde dos puntos de vista: análisis cualitativo y análisis cuantitativo. El análisis cualitativo establece la identidad química de las especies en la muestra. El análisis cuantitativo determina en forma numérica la cantidad relativa de las especies que componen la muestra.

La Química Analítica ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de la ciencia. De hecho, su gran importancia ha propiciado que sea cultivada de forma asidua desde los inicios de la historia de la Química. La relación de la Química Analítica no se reduce simplemente a otras ramas de la química, sino a otras muchas ciencias, por lo que es frecuente que se la califique como “Ciencia Central”. Asimismo, la naturaleza interdisciplinaria del análisis químico le convierte en una herramienta vital en laboratorios médicos, industriales, académicos y gubernamentales.

2. CONCEPTOS BÁSICOS EN ANÁLISIS QUÍMICO

Resulta conveniente antes de adentrarnos en el Análisis Químico definir los términos más frecuentemente empleados en este ámbito:

Se denomina **muestra** a una parte representativa de la materia objeto de análisis, siendo una **alícuota** de la muestra una porción o fracción de la misma. Se llama **analito** a la especie química objeto del análisis. La **matriz de la muestra** será el conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra. La **técnica analítica** es el medio utilizado para llevar a cabo el análisis químico, mientras que el **método analítico** es un concepto más amplio pues no sólo incluye a la o las técnicas analíticas empleadas en un análisis sino también todas las operaciones implicadas hasta la consecución del resultado final.

Rara vez un método de análisis es específico, en el mejor de los casos será selectivo. Por esta razón es muy común la aparición de **especies interferentes** durante

un análisis, estas especies químicas influyen en la respuesta del analito, pudiendo disminuir dicha respuesta (interferencia negativa) o incrementarla (interferencia positiva). El **enmascaramiento** es una vía comúnmente empleada para eliminar interferencias, mediante la cual la especie interferente es transformada en otra especie química que no altera la respuesta del analito.

La mayor parte de los métodos analíticos son relativos, es decir el contenido de analito en la muestra se obtiene a través de un patrón de referencia. Se denomina **disolución patrón o estándar** a una disolución de concentración exactamente conocida. La gráfica que representa la respuesta analítica en función de la concentración del analito correspondiente se llama **curva de calibrado** o curva estándar.

3. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo hay que llevar a cabo dos mediciones:

- La primera medida es el peso o volumen de la muestra bajo análisis.
- La segunda medida es una cantidad que es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra.

Los métodos analíticos se clasifican en función de la naturaleza de esta última medida, en este sentido hablamos de:

- Métodos Clásicos o Químicos:
 - En los métodos gravimétricos se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado químicamente con él.
 - En los métodos volumétricos se mide el volumen de una disolución de concentración conocida que contiene la cantidad de reactivo necesaria para reaccionar completamente con el analito.
- Métodos Instrumentales:
 - Los métodos electroanalíticos conllevan la medida de alguna propiedad eléctrica como potencial, intensidad de corriente, resistencia o cantidad de electricidad.
 - Los métodos espectrofotométricos se basan en la medida de alguna propiedad de la radiación electromagnética tras la interacción con los átomos o moléculas de analito; o bien la producción de radiación

electromagnética a partir del analito cuando la materia ha sido sometida a algún tipo de excitación.

- Existe un grupo misceláneo de métodos que implican la medida de la relación carga-masa, velocidad de desintegración radioactiva, calor de reacción, conductividad térmica, actividad óptica o índice de refracción.
- Métodos de separación: cuando se desarrollaron estos métodos su finalidad inicial era la eliminación de interferentes antes de proceder a aplicar la técnica analítica seleccionada. En la actualidad, existen métodos de separación que son métodos de análisis en sí mismos, como por ejemplo la cromatografía.

4. EL PROCESO ANALITICO

Un análisis cuantitativo implica una secuencia de etapas que implican desde la definición del problema planteado hasta la elaboración de un informe y sus conclusiones. En algunos casos, es posible omitir una o más etapas; por ejemplo, si la muestra se encuentra en el estado físico y condiciones adecuadas para ser analizada mediante la técnica seleccionada, es posible que no se requiera ningún tratamiento previo de la misma. A continuación pasamos a detallar cada uno de las etapas del **proceso analítico**:

- **DEFINICIÓN DEL PROBLEMA**: En esta primera etapa se plantea el tipo de análisis requerido y la escala de trabajo, convirtiendo así las cuestiones generales en cuestiones específicas que puedan responderse a través de medidas.

- **SELECCIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS**: Esta etapa resulta fundamental para el éxito del proceso analítico global, en ocasiones puede ser la etapa más difícil, requiriendo algo de experiencia e intuición. La selección del método de análisis generalmente representa un compromiso entre: exactitud requerida, concentración prevista del analito en la muestra, disponibilidad de tiempo, factor económico, complejidad de la muestra y número de muestras bajo análisis, entre otros factores.

- El siguiente paso del proceso analítico es la **OBTENCIÓN DE LA MUESTRA**, también llamada toma de muestra o muestreo. Para que la información obtenida sea significativa, es necesario que la muestra tenga la misma composición que el resto del material del que se obtuvo.

Cuando este material es de gran tamaño y heterogéneo, la obtención de una muestra representativa requiere gran esfuerzo. Supongamos un vagón cargado con 25 toneladas de arroz, del que se sospecha un contenido de arsénico superior al legislado. La toma de muestra requiere un plan adecuado con el fin de conseguir una pequeña masa del material cuya composición represente con exactitud a la totalidad del material muestreado. La obtención de muestras de carácter biológico representa otro tipo de problema de muestreo. La complejidad de los sistemas biológicos y la influencia del modo de toma de muestra sobre los resultados obtenidos han propiciado el desarrollo de procedimientos estrictos de muestreo y transporte de muestras a los laboratorios clínicos, con el fin de obtener muestras representativas y mantener su integridad. En realidad, los problemas de muestreo suelen ser menores que en estos casos. Sea cual sea la complejidad de la materia a analizar, la muestra ha de representar la totalidad de dicha materia y ha de presentar carácter homogéneo.

- **TRATAMIENTO DE LA MUESTRA:** Son escasos los problemas que se resuelven sin necesidad de tratamiento de la muestra antes de proceder a la medida; por ejemplo, la medida del pH de una muestra de agua de río puede llevarse a cabo directamente sin tratamiento alguno de la muestra. Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de: preparar la forma y el tamaño de la muestra, así como la concentración del analito o los analitos en la forma química y concentración, adecuadas para la técnica analítica seleccionada y/o eliminar interferentes de la matriz de la muestra.

La etapa de tratamiento de la muestra ha de llevarse a cabo teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Han de evitarse tanto las pérdidas de analito como las posibles contaminaciones introducidas en la muestra.
- El analito será transformado a la forma química más adecuada para el método analítico seleccionado. Por ejemplo, la determinación de manganeso mediante espectrofotometría de absorción molecular en el visible requerirá su transformación a MnO_4^- .
- Si es necesario, se eliminarán las interferencias de la matriz, con el fin de incrementar la selectividad del método.
- Por supuesto, resulta totalmente inadmisibles la introducción de nuevas interferencias.
- Debe considerarse la dilución o preconcentración del analito, de manera que éste se encuentre en el intervalo de linealidad del método seleccionado.

La mayoría de los análisis, aunque por supuesto no todos, se llevan a cabo en disoluciones de la muestra preparada en un disolvente adecuado. Si la muestra es sólida, lo más habitual es proceder a su trituración para disminuir el tamaño de partícula, mezclarla de forma efectiva para garantizar su homogeneidad y almacenarla en condiciones adecuadas, si el análisis no se va a llevar a cabo de inmediato. En el caso en que la muestra ya se encuentre en estado líquido pero no vaya a analizarse tras su recogida, por supuesto las condiciones de almacenamiento han de tenerse en consideración; por ejemplo, si una muestra líquida se mantiene en un recipiente abierto, el disolvente podría evaporarse modificando así la concentración del analito. En el caso de que el analito fuese un gas disuelto, el recipiente de la muestra debe mantenerse en un segundo recipiente sellado para impedir contaminación por gases atmosféricos.

Si el analito no se encuentra disuelto, será necesaria su disolución en el disolvente adecuado. En determinadas ocasiones es suficiente con mantener en contacto el disolvente (agua, disolución reguladora, etanol...) con la muestra sólida durante un corto periodo de tiempo y, tras la centrifugación de la mezcla, recoger el líquido sobrenadante conteniendo el analito. Como ejemplo de esos casos en que la transferencia del analito a la fase líquida resulta sencilla, podemos citar el caso de la determinación de ácido acetilsalicílico en un preparado farmacéutico llevada a cabo mediante un método volumétrico. En este ejemplo, en primer lugar se tritura la muestra sólida y seguidamente se procede a su disolución en etanol, lo que permite la transferencia del analito a la fase acuosa. Sin embargo, en muchas ocasiones esta etapa de disolución no resulta tan sencilla y es necesario emplear disolventes más fuertes (ácidos, bases, agentes oxidantes...) e incluso la aplicación de energía externa a través de sistemas de microondas, ultrasonidos, etc.

Una vez que el analito se encuentra en fase líquida, la siguiente cuestión es conocer si se encuentra en la forma química adecuada para llevar a cabo la medida de la propiedad analítica. Por ejemplo, si se pretende determinar sulfonamidas mediante una técnica espectrofluorimétrica, dado que las sulfonamidas no son especies fluorescentes, es obvio que será necesario someterlas a una reacción química para su transformación en especies fluorescentes.

La **eliminación de interferencias** se considera como parte de la preparación de la muestra y resulta indispensable antes de proceder a la etapa de medida, para ello se recurrirá al método de separación más adecuado. No se cuentan con reglas generales para la eliminación de interferencias.

La mayoría de los análisis químicos se llevan o deben llevarse a cabo sobre varias **réplicas de la muestra**, cuyas masas o volúmenes se determinan con mediciones

cuidadosas a través de balanzas analíticas o material volumétrico de precisión. La realización de réplicas mejora la calidad de los resultados e informa acerca de la fiabilidad del análisis. Las medidas cuantitativas de réplicas de muestras se suelen promediar y luego se aplican diversas pruebas estadísticas a los resultados para establecer la fiabilidad y descartar datos atípicos, si los hubiera.

- **PROCESO DE MEDIDA:** Todos los resultados analíticos dependen de la medida final de una propiedad física o química del analito. Las valoraciones o titulaciones se encuentran entre los métodos analíticos más precisos. En una valoración, el analito reacciona con un reactivo estandarizado mediante una reacción de estequiometría conocida. La cantidad de reactivo estandarizado necesario para alcanzar la condición de equivalencia se relaciona con la cantidad de analito presente. Por tanto, la valoración es un tipo de comparación química.

En la calibración con un estándar externo, la muestra se prepara por separado del estándar. La propiedad analítica medida (S) depende de manera conocida y reproducible de la concentración del analito (C_A). En teoría, la medida de la propiedad es directamente proporcional a la concentración según la siguiente ecuación $S = K \times C_A$. Salvo dos excepciones, los métodos analíticos instrumentales requieren la determinación empírica de K con estándares o patrones del analito. La determinación del valor de K se denomina calibración. En una primera aproximación es posible obtener el valor de K con el uso de un único estándar externo y seguidamente calcular el contenido de analito en la muestra problema.

Los estándares externos se usan para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de interferencias de los componentes de la matriz en la disolución del analito. Se preparan una serie de estándares externos de distintas concentraciones conocidas del analito. Idealmente se utilizan tres o más disoluciones en el proceso de calibración. La calibración con un único patrón, que sería la propuesta en la diapositiva anterior, no es recomendable pues conlleva un alto riesgo de error.

La calibración se lleva a cabo al obtener la señal de respuesta (altura o área de pico, absorbancia, voltaje, etc.) como función de la concentración conocida del analito. Al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática se obtiene la curva de calibrado. El método de mínimos cuadrados es el método de análisis de regresión más empleado para datos bidimensionales. La constante de proporcionalidad (K) corresponde a la pendiente de calibración. Seguidamente la señal analítica obtenida para la muestra analizada se sustituye en la ecuación de calibración obteniéndose la concentración del analito. Los factores de dilución o precocentración a los que hubiese sido sometida la muestra antes del proceso de medida, habrán de ser considerados para la obtención del resultado final.

Cuando se emplean estándares externos, se supone que cuando en la muestra y el estándar esté presente la misma concentración de analito, se obtendrá la misma respuesta. Sin embargo, esto no siempre ocurre así y en esos casos es necesario recurrir a otros métodos de calibración como el del estándar interno o el de adiciones estándar a las muestras.

En el método del estándar interno se agrega a las muestras, estándares y blancos una cantidad conocida de una especie de referencia, que será seleccionada de forma que tenga propiedades físicas y químicas semejantes a las del analito. La señal de respuesta es la relación entre la señal del analito y la de la especie de referencia (representada en el eje de ordenadas). En el eje de abscisas se representa la concentración del analito en las disoluciones estándar. Este método puede compensar cierto tipo de errores si éstos influyen en el analito y la especie de referencia en la misma proporción.

El método de adiciones estándar a las muestras se usa cuando es difícil o imposible duplicar la matriz de la muestra. Se adiciona a la muestra una cantidad o cantidades conocidas de una disolución estándar del analito. En el método de un solo punto, se toman dos porciones de muestra: una se mide como de costumbre, y a la otra se le agrega una cantidad conocida del analito. Ambas respuestas se utilizan para calcular la concentración de analito en la muestra. En el método de adiciones múltiples, a varias alícuotas de muestra se le agregan cantidades conocidas de la disolución estándar del analito y se obtiene la curva de calibración de adiciones múltiples.

- **EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS, INFORME Y CONCLUSIONES:** Los resultados analíticos están incompletos sin una estimación de su fiabilidad. Por tanto, si pretendemos que los resultados tengan valor, debe proporcionarse alguna medición de la incertidumbre relacionada con los cálculos obtenidos. Además, el informe final no sólo debe plasmar los resultados obtenidos sino también las limitaciones concretas del método de análisis empleado. En cualquier caso, éste puede ir dirigido a un especialista o para el público en general, de modo que será necesario asegurarse de que es apropiado para el destinatario previsto.

Una vez escrito el informe, el analista puede o no estar implicado en el uso de su información. Como mínimo el analista tiene la responsabilidad de asegurar que las conclusiones que se extraigan de sus datos sean coherentes con los mismos.