

ANÁLISIS CUANTITATIVO POR WDFRX

El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de las intensidades de las energías emitidas por la muestra. Siendo la intensidad de la emisión (número de fotones) proporcional a la concentración del elemento.

En 1913 Henry Moseley demostró que el valor de la energía es característico del átomo que lo produce, y por tanto, diferente para cada elemento químico, según lo indica la ecuación matemática:

$$1/\lambda = k (Z - 1)^2$$

siendo λ la longitud de onda y Z el número atómico.

La única condición para obtener un análisis cuantitativo preciso es el disponer de estándares que se aproximen lo más posible a las muestras tanto en composición química como física o bien contar con los métodos adecuados para considerar y corregir los efectos de la matriz que constituyan la muestra.

MÉTODOS DE ESTANDARIZACIÓN.

La **calibración** es el proceso que permite confirmar que la señal medida por un instrumento es correcta. Se refiere al aseguramiento de que un instrumento y/o aparato funciona correctamente.

La **estandarización** es el proceso por el que se determina experimentalmente la relación entre la señal y la cantidad de analito.

Los métodos de estandarización pueden dividirse en dos tipos: los que utilizan estándares externos y los que utilizan estándares añadidos a la muestra.

1. ESTÁNDARES EXTERNOS: son los que utilizan uno o varios patrones externos que contienen concentraciones conocidas de analito. Se denominan así porque se separan y analizan separadamente de las muestras.

2. ESTÁNDARES AÑADIDOS: se dividen a su vez en dos categorías: los que se denominan estándar interno y los de adición estándar. Los dos requieren añadir una cantidad conocida de estándar a cada muestra que se analiza.

2a) Estándar interno: requiere adicionar el patrón a la muestra así como a la disolución blanco. El estándar debe ser lo suficientemente diferente químicamente al analito, para que cuando se le detecte en el mismo experimento, no interfiera en el análisis y lo suficientemente similar para que tenga el mismo comportamiento. El estándar interno

puede añadirse antes de la preparación de la muestra o antes de la medida.

2b) Adición estándar: son cantidades fijas de analito que se añaden a cada muestra, después de una medida inicial, la medida se vuelve a realizar después de cada adición.

Las adiciones y las medidas normalmente se llevan a cabo una o dos veces, y por extrapolación, se averigua la concentración de analito presente en la muestra al comienzo. La adición de los patrones, en este proceso, se realiza después de haber completado la preparación de la muestra.

Para estandarizar un método se determina el valor de k ($k = S_{ref}/C_s$, siendo S_{ref} la señal y C_s la concentración conocida del analito) midiendo la señal de una o más referencias, para cada una de las cuales contiene una cantidad conocida de analito.

Curva de calibrado normal

Existen dos facetas de calibración en el análisis cualitativo, la calibración instrumental y la calibración metodológica.

La **calibración instrumental** se realiza con estándares que no contienen el analito y se utiliza para asegurar el funcionamiento del instrumento empleado.

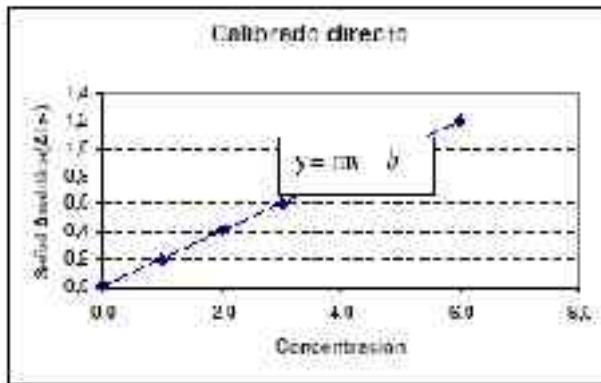
La **calibración metodológica** se realiza con estándares que contienen el analito para establecer una relación entre las características físico-químicas del analito y las señales del instrumento.

En un **proceso analítico** se relaciona la señal y características del analito, de modo que la calibración se realiza al obtener la señal de respuesta como función de la concentración conocida del analito. Se representan los datos obtenidos y se obtiene la gráfica de la señal corregida frente a la concentración del analito.

Lo normal es que la gráfica tienda a una línea recta, donde a medida que aumenta la concentración, la señal de respuesta es mayor (pendiente positiva). En el modelo de curva de calibración lineal, la pendiente vendrá dada por la ecuación matemática:

$$y = mx + b$$

Siendo m la pendiente, x la concentración e y la señal de respuesta.



La sensibilidad de calibración es la pendiente de la curva de calibrado. Por tanto en una curva de calibrado lineal la sensibilidad es siempre la misma y no va a depender de la concentración, ya que para que se cumpla $y = mx + b$, las concentraciones deben tener una incertidumbre insignificante.

Exactitud

Es el grado de concordancia entre el resultado de una determinación o la media de n resultados y el valor "verdadero" del analito en la muestra en cuestión. Toda medida tiene un fallo, por lo que el valor verdadero no lo conocemos, pero nos podemos aproximar a él utilizando los siguientes materiales:

- **Material de referencia:** material o sustancia, en el cual una o más de sus propiedades están suficientemente bien establecidas para que sea usado en la calibración de un aparato, la estimación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.
- **Material de referencia certificado (MRC):** material en el que los valores de una o más de sus propiedades están certificados por un procedimiento técnicamente validado.

La exactitud se caracteriza matemáticamente por el error sistemático, que es la diferencia entre el resultado experimental y el resultado real. Se puede expresar de forma absoluta o relativa.

$$\text{Error absoluto } e_{s,i} = |x - X|$$

$$\text{Error relativo } e_{s,i,rel} = \pm |e_{s,i}/X| \cdot 100$$

Los errores sistemáticos son debidos a alteraciones operacionales, presencia de interferencias, filtración no completa, contaminación. Debido a su causa, estas desviaciones son de un signo determinado, por exceso o por defecto.

Los métodos analíticos pueden dividirse en tres grupos según la magnitud de sus errores relativos:

1. Resultado experimental se encuentra dentro del 1% del resultado correcto, el método analítico es sumamente exacto.
2. Errores relativos situados entre 1% y 5% son métodos moderadamente exactos.
3. Errores relativos superiores a 5% son métodos de baja exactitud.

Un estándar certificado fue analizado como desconocido para probar la exactitud del programa analítico. La exactitud de los resultados se muestra en la Tabla 1. Los datos en Tabla 2 muestra el excelente acuerdo entre la concentraciones medidas y las certificadas.

Table 1. Comparison of measured and certified concentrations for various elements.

Element	Certified concentration (ppm)	Measured concentration (ppm)
Cr	0.5	0.210
Ni	0.08	0.166
Cu	0.1	0.781
Zn	0.0	1.5
Al	0.0	1.24
Fe	0.6	0.777
Ca	0.05	0.273
Si	2.7	0.627
Hg	0.5	0.71
Mn	0	0.224

Table 2. Comparison of measured and certified concentrations for various elements.

Element	Certified concentration (ppm)	Measured concentration (ppm)
Cr	58	53.7
Ni	7.5	7.5
Cu	6.0	6.0
Zn	2.5	1.5
Al	1.0	1.0
Fe	25.5	27.2
Ca	6.0	6.11
Si	145.2	150.15
Hg	1.0	1.0
Mn	5.2	5.17

Precisión

Es el grado de concordancia entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetitiva e independientemente el mismo método analítico a alícuotas de la misma muestra, o la dispersión de estos resultados entre sí y con su media.

La precisión se materializa en los errores aleatorios o indeterminados debidos al azar. La precisión de un resultado individual se define como la diferencia entre este y la media aritmética, lo que coincide con el error sistemático.

$$dx_i = x_i - \bar{X}$$

$$dx_i, \text{rel} = \frac{x_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$$

La precisión de un conjunto de resultados se caracteriza por la desviación estándar:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum w_{ii}}{n-1}}$$

La precisión se divide en dos categorías:

1. Repetibilidad: es la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipamiento en un intervalo corto de tiempo. Es una medida de la varianza y un reflejo de la máxima precisión que el método pueda alcanzar.

2. Reproducibilidad: es la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra en diferentes condiciones: distintos operadores, diferente equipamiento o diferentes laboratorios.

Sensibilidad

Es la capacidad para discriminar entre concentraciones semejantes de analito o su capacidad para poder detectar o determinar pequeñas concentraciones de analito en la muestra. Depende de dos factores: la pendiente de la curva de calibrado y de la desviación estándar.

El límite de detección es la concentración o peso mínimo del analito que origina una señal que puede diferenciarse estadísticamente de la señal del blanco.

Selectividad

Es la capacidad para originar resultados que dependen de forma exclusiva del analito para su identificación o cuantificación en la muestra. Se materializa en las interferencias y alteran los resultados analíticos son errores sistemáticos.

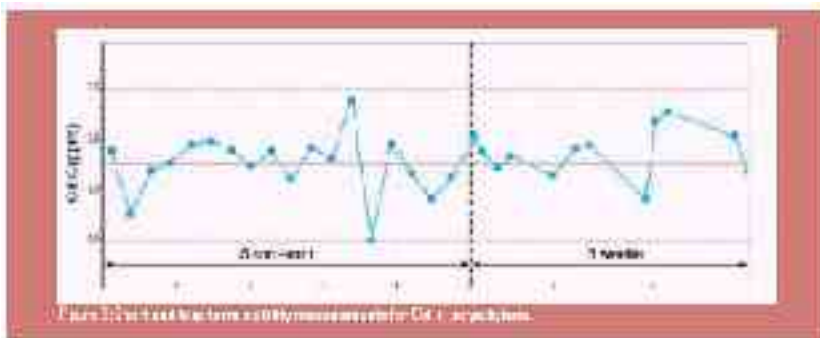
Un método es robusto cuando está relativamente libre de interferencias químicas y puede aplicarse a la determinación de analitos en muestras con una amplia variedad de matrices

Un método es sólido cuando es relativamente insensible a los cambios en condiciones experimentales como temperatura, acidez.

La Tabla 3 presenta la precisión del método que se demuestra en términos de la reproducibilidad.

Tabla 7. Reproducibilidad analítica										
Elemento	μg	ppm	Car	24	05	06	20	24	29	01
Reproducibilidad (Fluorescencia de rayos X)										
Max (ppm)	0.06	2.54	0.77	1.09	1.47	0.31	5.78	14.67	1.4	5.09
St.Dev. (ppm)	0.16	0.21	0.08	1.00	0.03	0.11	0.4	0.8	0.7	0.12
Coef. de Var. (ppm)	2.53	0.32	0.11	1	0.22	0.21	4.14	2.14	11.01	1.26
Reproducibilidad (Análisis químico por absorción)										
Max (ppm)	1.96	2.44	0.27	1.01	1.42	0.47	0.11	19.11	1.8	0.19
St.Dev. (ppm)	0.23	0.33	0.08	0.07	0.03	0.11	0.14	0.8	0.15	0.1
Coef. de Var. (ppm)	1.17	1.37	0.3	0.53	0.21	0.23	0.27	0.5	0.09	0.09
Control estadístico (valor 0.24)										
CTL	0.17	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.17	0.17
CTL -1σ	0.07	0.11	0.14	0.21	0.02	0.02	0.11	0.2	0.14	0.09

La ilustración gráfica de la precisión analítica de Cd se presenta en la Figura 3.



Las medidas son exactas y precisas en el método cuantitativo por Fluorescencia de rayos-X mediante el uso de muestras estándares.

Elaboró: M.en C. Patricia E. Altuzar Coello.